



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE SMĚSNÝCH MATERIÁLŮ NA BÁZI HUMINOVÝCH KYSELIN A CHITOSANU

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NOVEL MATERIALS BASED ON COMBINATION
OF HUMIC ACIDS AND CHITOSAN

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

ANETA KOZELKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR SEDLÁČEK, Ph.D.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0513/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Aneta Kozelková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	Ing. Petr Sedláček, Ph.D.	
Konzultanti:	doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.	

Název bakalářské práce:

Příprava a charakterizace směsných materiálů na bázi huminových kyselin a chitosanu

Zadání bakalářské práce:

1. Zpracovat literární rešerši se zaměřením na zemědělské využití huminových látek a chitosanu v oblasti managementu vody a živin.
2. Na základě literární rešerše navrhnout a otestovat různé metody přípravy aplikačních hydrogelových forem s obsahem huminových látek a chitosanu.
3. Charakterizovat připravené materiály vhodnými analytickými a fyzikálně-chemickými metodami.

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Aneta Kozelková
Student(ka)

Ing. Petr Sedláček, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá možností využití nových aplikačních forem směsných kompozitů složených z huminových kyselin, chitosanu a granulovaného anorganického NPK hnojiva. Na základě literární rešerše byly hledány optimální metody přípravy hydrogelových aplikačních forem těchto kompozitů. Náplní experimentální části je charakterizace směsných materiálů, hlavní pozornost byla věnována sorpci vody, uvolňování huminové složky a minerálních živin do roztoku a v neposlední řadě i mechanickým vlastnostem připravených kompozitů. Motivace této práce je založena na využití těchto směsných kompozitů v zemědělství a současně i v ochraně životního prostředí, neboť je snahou navrátit do půdy chybějící přirozenou organickou složku v podobě materiálů s jejím řízeným uvolňováním a zastavit tak pozvolnou degradaci půd.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with an application potential of newly developed forms of mixed composites of humic acid, chitosan and commercial granulated inorganic fertilizer. The main aim was to test some preparation methods selected on the basis of literature search. The experimental part focused on characterization of prepared composite materials, the main attention was paid to the sorption of water, release of humic acid and mineral nutrients into solution, and last but not least, on the mechanical properties of resulting materials. The motivation of this work comes from the potential of agricultural and environmental applications of such composites resulting in a renewal of previously exhausted organic content of soils and consequent interruption of substantial soil degradation.

KLÍČOVÁ SLOVA:

huminové kyseliny, chitosan, NPK, směsné kompozity

KEYWORDS:

humic acids, chitosan, NPK, mixed composites

KOZELKOVÁ, A. *Příprava a charakterizace směsných materiálů na bázi huminových kyselin a chitosanu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 41 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Sedláček, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato bakalářská práce byla vypracována samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Tato práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Na tomto místě bych velmi ráda poděkovala mému vedoucímu Ing. Petru Sedláčkovi, Ph.D. za poskytnutí cenných rad a času, které mi pomohly při vypracování bakalářské práce. Dále děkuji doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D., Bc. Pavlovi Ondruchovi a především celé své rodině.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	CÍL	7
3	TEORETICKÁ ČÁST	8
3.1	HUMINOVÉ LÁTKY	8
3.1.1	Definice a rozdělení huminových látek	8
3.1.2	Vznik huminových látek	8
3.1.3	Složení a struktura huminových látek	10
3.1.4	Vlastnosti huminových kyselin	12
3.1.5	Výskyt huminových látek	13
3.1.6	Využití huminových kyselin	14
3.2	CHITOSAN	15
3.2.1	Definice chitosanu	15
3.2.2	Složení a struktura chitinu a chitosanu	16
3.2.3	Výskyt chitinu a chitosanu	17
3.2.4	Příprava chitinu a chitosanu	17
3.2.5	Vlastnosti chitosanu	18
3.2.6	Využití chitosanu	19
3.3	HNOJIVA	20
3.3.1	Složení NPK	20
3.3.2	Vlastnosti NPK	20
4	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	22
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
5.1	Použité chemikálie	23
5.2	Použité přístroje	23
5.3	Příprava směsných kompozitů	23
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	25
6.1	Rozpouštění hnojiva NPK	25
6.2	Charakterizace směsných kompozitů	26
6.2.1	Bobtnání ve vodě	26
6.2.2	Uvolňování HK ze směsných kompozitů	27
6.2.3	Uvolňování NO_3^- ze směsných kompozitů	28
6.2.4	Měření FT-IR spekter kompozitů	31
7	ZÁVĚR	34
8	POUŽITÁ LITERATURA	35
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	39
10	PŘÍLOHY	40

1 ÚVOD

S intenzivním využíváním zemědělské půdy dochází všeobecně na celém světě k vyčerpání přírodního půdního potenciálu. Úbytek obsahu organické hmoty v půdě je považován za nejvýznamnější faktor procesu degradace půd. Proto je nutné hledat řešení tohoto problému, neboť lidská populace bude vždy potřebovat úrodné země. Obecně řečeno vrátit do půdy to, co se z ní postupně ztratilo, či bylo utlumeno.

Jako nejlepším východiskem se jeví použití huminových kyselin, které jsou jednou z nejpodstatnějších složek půdní organické hmoty. Tyto látky jsou zodpovědné za přírodní detoxikaci půdy a poskytují vynikající sorpční schopnosti, proto jsou v poslední době huminové kyseliny využívány i k retenci vody, neboť jednou z příčin degradace půd je neschopnost zadržovat vodu. Ta se rychle dostává do podzemních vod a svrchní vrstva půdy má nižší úrodnost.

Další významnou vlastností huminových kyselin je schopnost sítování a imobilizace v prostředí. Huminové kyseliny se ve vodných roztocích chovají jako polyanionty, a proto mohou být v roztoku sesítovány vhodně zvoleným polykationtem. Chitosan jako přírodní biopolymer nabízí velmi dobrou alternativu sítovacího činidla huminových kyselin.

Bylo zjištěno, že vysoká úroveň minerálního hnojení, vycházející z potřeby nahradit odčerpané živiny, se negativně projevuje na efektivnosti zemědělské výroby. Zároveň vysoká koncentrace minerálních živin v půdním roztoku ohrožuje životní prostředí. Důvodem poklesu účinnosti minerálních hnojiv nejsou prvky samotné, ale narušení poměru mezi minerálními živinami a organickými látkami – huminovými kyselinami.

Tato bakalářská práce se zabývá tvorbou a popisem nových forem směsných materiálů obsahujících huminové kyseliny, chitosan a NPK. Všechny tyto složky přináší do půdy tolik potřebné funkce, které by mohly být klíčem k řešení agronomických i environmentálních problémů.

2 CÍL

Cílem práce bylo navrhnout a otestovat různé metody přípravy aplikačních hydrogelových forem s obsahem huminových kyselin a chitosanu a charakterizovat připravené materiály vhodnými analytickými a fyzikálně-chemickými metodami. Na základě známých individuálních vlastností látek byly vybrány optimální metody přípravy s ohledem na průmyslovou výrobu směsných kompozitů. Motivací bakalářské práce je využití pozitivních vlastností jednotlivých látek jako celku v oblasti zemědělství.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 HUMINOVÉ LÁTKY

3.1.1 Definice a rozdělení huminových látek

Huminové látky (HL) jsou přírodní většinou cyklické sloučeniny aromatického charakteru. HL vznikají chemickým a biologickým rozkladem organické hmoty a také syntetickou činností mikroorganismů. Přirozeně se s HL můžeme setkat v různých materiálech, jako jsou sedimenty, zeminy, hnědé uhlí, rašelina a lignit. Obsah huminových látek kolísá od stopových množství (písky, jíly), přes jednotky procent (3% v běžných zemínách) až k desítkám procent (3–10% v hnědém uhlí). Mimořádně vysoký podíl vykazuje lignit, rašelina a oxyhumolit (tj. oxidované hnědé uhlí) – až do 85% [1].

Huminové látky rozdělujeme podle jejich rozpustnosti v acidobazických roztocích do tří základních skupin [2]:

- fulvinové kyseliny (FK) – rozpustné v kyselinách i zásadách
- huminové kyseliny (HK) – rozpustné v alkalických roztocích
- huminy – nerozpustné jak v alkalických tak kyselých roztocích

Fulvinové kyseliny jsou frakcí huminových látek, které se rozpouštějí v celé škále hodnot pH. Ve své struktuře mají více nasycených řetězců a méně aromatických jader a také přítomnost většího množství karboxylových a hydroxylových skupin je příčinou jejich dobré rozpustnosti. Zůstávají v roztoku po odstranění HK okyselením. Zbarvení je světle žluté až žlutohnědé. FK se vyznačují nejnižší molekulovou hmotností ve srovnání s dalšími dvěma skupinami [2,3].

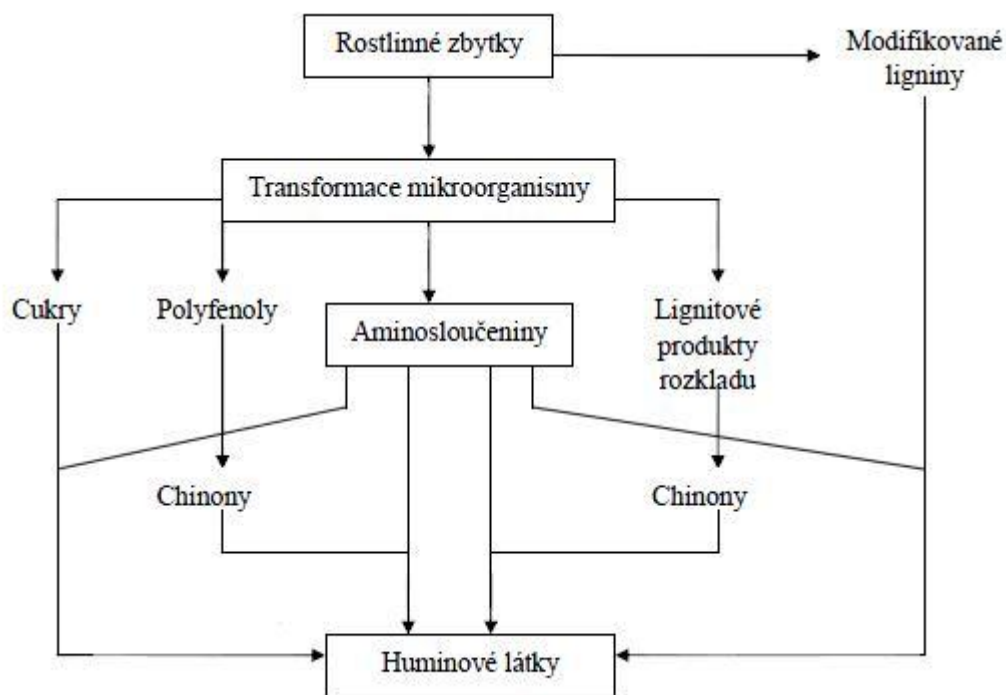
Huminové kyseliny jsou rozpustné při vysokých hodnotách pH, ale nerozpustné v kyselých prostředích ($\text{pH} \leq 2$). Tato špatná rozpustnost je způsobena protonací karboxylových skupin, která vede až k jejich srážení. Z fyzikálně-chemického hlediska se huminové kyseliny rozpustné ve vodě chovají jako hydrofilní koloidy s různým stupněm disperzity. Koloidní částice mají záporný náboj a izoelektrický bod leží v kyselé oblasti [3]. Zbarvení HK je tmavě hnědé až černé. Molekulová hmotnost HK je nižší než u huminů a vyšší než u fulvinových kyselin, pohybuje se v rozmezí asi od 2 do 200 kDa [1].

Huminy (HU) mají vysokou molekulovou hmotnost, relativně malý specifický povrch a nízký počet karboxylových skupin [4]. Díky těmto vlastnostem jsou huminy zcela nerozpustné. Barva této frakce je černá.

3.1.2 Vznik huminových látek

Výzkum vzniku huminových látek je velmi populární oblastí, i když doposud přesný mechanismus není úplně objasněn. Bylo formulováno několik teorií [1].

První teorie předpokládá, že jsou HL odvozeny z lignifikovaných pletiv rostlinných zbytků, druhá upřednostňovala mechanismus zahrnující chinony a další podporovala vznik z jednoduchých cukrů.



Obr. 1 Mechanismus vzniku huminových látek [41]

Materiály, které vznikly rozkladem pozůstatků rostlin a jiných organismů, jako jsou sacharidy, aminokyseliny, proteiny, lipidy, vosky, nukleové kyseliny, lignin a další organické sloučeniny, jsou hlavním zdrojem huminové frakce půdy. Proces transformace primární organické hmoty na humus se nazývá humifikace. Humifikační procesy můžeme rozdělit na degradační a kondenzační [5].

Degradační způsob humifikace je založen na přeměně biopolymerů na humin, který je dále možné degradovat na HK a FK. Během této přeměny za účasti mikroorganismů dochází k rozkladu nestabilních makromolekul, zatímco stále makromolekuly (lignin, suberin, kutin, melanin) zůstávají zachovány a tvoří základní kostru huminových sloučenin. Základním materiálem humifikace je humin, ale s vyšším obsahem funkčních skupin jako karbonylové, karboxylové a hydroxylové. Další degradace produkuje FK, které mají nižší molekulovou hmotnost, ale vyšší obsah funkčních skupin. Z těchto degradačních procesů je tvořen základ ligninové teorie vzniku HL.

Kondenzační způsob je další cesta vzniku HL, který předpokládá rozklad biopolymerů až na monomery, ze kterých se kondenzací získají základní struktury HL. Jsou známy tři druhy kondenzačních cest.

Polyfenolová teorie je základem reakcí chinonu s amoniakem a aminokyselinami, při níž se do struktury HL začleňuje dusík. Zdroj chinonů tvoří degradace ligninu, řas i mikroorganismů.

Melanoidinová teorie popisuje vznik HL pomocí reakce monomerů redukujících cukrů s aminokyselinami, při které dochází k reakci peptidických aminoskupin s karbonylovými skupinami. Produkt této reakce prochází dalšími změnami jako jsou cyklizace a dekarboxylace. Výsledkem jsou poté melanoidiny podobné HL, mající hnědou barvu.

Teorie polynenasycených struktur popisuje další vznik HL z polynenasycených látek typu mastných kyselin, alkenonů a karotenoidů. Neobjasněný vysoký obsah dusíku ve strukturách HL je nevýhodou této teorie.

3.1.3 Složení a struktura huminových látek

Chemická povaha huminových látek je možná jedním z nejdiskutovanějších a opakujících se témat. I přes použití téměř všech dostupných analytických přístrojů v průběhu posledních čtyř desetiletí jsou znalosti jejich struktury a složení stále omezené [6]. Jejich struktura se totiž skládá z obrovského množství různých funkčních skupin.

Primární složení huminových látek je závislé na původu, vzniku a stáří, ale také na místě a způsobu odebrání vzorku. Huminové látky obsahují v průměru 50% organického uhlíku, následuje kyslík, vodík a dusík. Jde o směs stovek chemických individuí. Souhrnně lze říci, že huminové kyseliny obsahují více C, H, N, ale méně O než fulvinové kyseliny [3].

Tab. 1 Elementární složení HL [3, 23]

Prvek	FK	HK
C % hm.	40,7 – 50,6	53,8 - 58,7
O % hm.	39,7 – 49,8	32,8 – 38,3
H % hm.	3,8 – 7,0	3,2 – 6,2
N % hm.	0,9 – 3,3	0,8 – 4,3
O : C	1,056	0,651
H : C	0,087	0,077
N : C	0,026	0,035

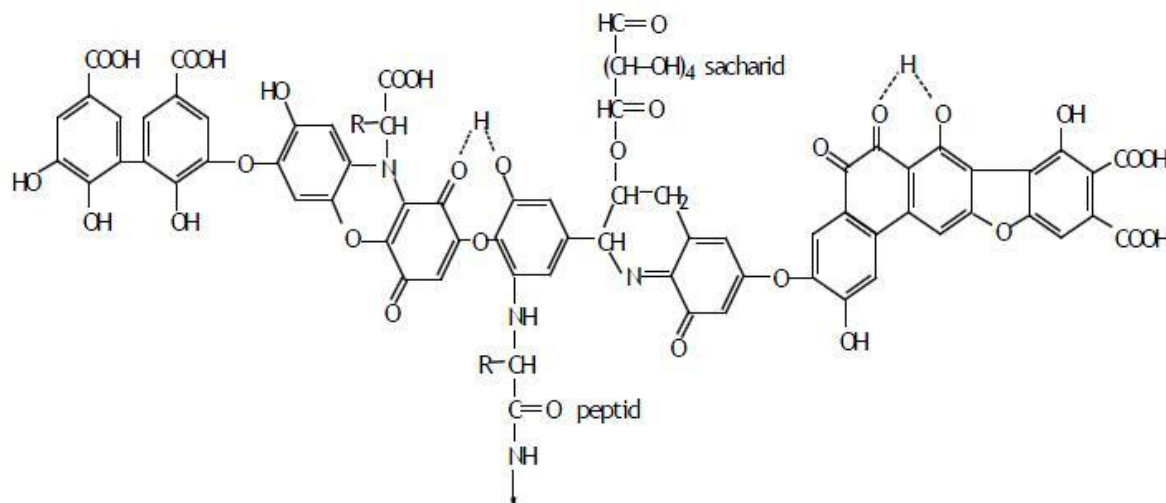
Huminové látky v různém prostředí (zemědělské půdy, lesní půdy,...) mají mnohé vlastnosti společné, ačkoliv relativní zastoupení funkčních skupin se může značně lišit. Důležitým faktorem pro stanovení rozpustnosti a schopnosti agregace huminových látek je distribuce funkčních skupin [7].

Tab. 2 Důležité funkční skupiny rozpuštěného organického uhlíku (DOC) [7]

Funkční skupina	Struktura	Místo výskytu
karboxylová	(Ar-)R-COOH	v 90% rozpuštěného organického uhlíku
fenolová	Ar-OH	vodní huminové látky, fenoly
enol vodík	(Ar-)R-CH=CH-OH	vodní huminové látky
chinonová	Ar=O	vodní huminové látky, chinony
aminová	(Ar-)R-CH ₂ -NH ₂	aminokyseliny
amidová	(Ar-)R-C=O(-NH-R)	peptidy
iminová	CH ₂ =NH	(nestabilní, tvořící polymerní deriváty) HL
alkoholová	(Ar-)R-CH ₂ -OH	vodní huminové látky, cukry
etherová	(Ar-)R-CH ₂ -O-CH ₂ -R	vodní huminové látky
ketonová	(Ar-)R-C=O(-R)	vodní huminové látky, těkavé látky, ketokyseliny
aldehydová	(Ar-)R-C=O(-H)	cukry
estrová, laktonová	(Ar-)R-C=O(-OR)	vodní huminové látky, hydroxykyseliny, taniny
cyklicky imidová	(R-)O=C-NH-C=O(-R)	vodní huminové látky

Huminové látky jsou heterogenní směs látek, a proto neexistuje jeden strukturní vzorec pro všechny tyto sloučeniny. Jedny z prvních návrhů struktury HK byly předloženy téměř současně Stevensonem v roce 1972 a Harworthem v roce 1973 [8]. Hypotetickou strukturu dle Stevensona znázorňuje obrázek 2. Obsahuje volné a vázané fenolické skupiny, chinonové struktury, dusíkové a kyslíkové atomy ve funkci můstků a karboxylové skupiny umístěné na aromatických kruzích.

Dříve se uvažovalo, že huminové látky obsahují primárně v základní strukturní síti zabudované polyaromatické uhlovodíky. Tato představa je dnes však už v zásadě opuštěna.



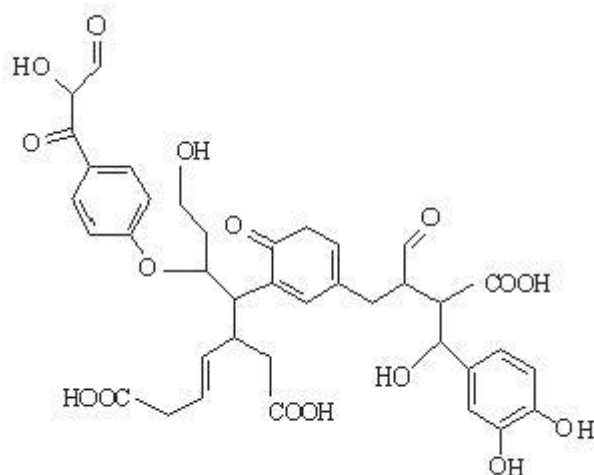
Obr. 2 Předpokládaná struktura huminové kyseliny podle Stevensona [1]

V následujících letech došlo k řadě zásadních objevů ve struktuře huminových kyselin, a to zejména díky pokrokům dosažených v oblasti instrumentální analýzy (chromatografie, NMR) [8]. Huminové kyseliny jsou obecně považovány za komplexní aromatické makromolekuly, kde spojení mezi aromatickými skupinami zajišťují aminokyseliny, aminocukry, peptidy a alifatické sloučeniny. Huminové kyseliny tedy vykazují polyaniontový charakter a mohou vázat ionty různými mechanismy (jak chemickými, tak fyzikálními).

Ve struktuře HK můžeme nalézt jak karboxylové tak fenolové skupiny, které jsou zodpovědné za důležitou schopnost huminových kyselin vytvářet s kovovými ionty stabilní komplexní sloučeniny. Kovové ionty jsou poté příčinnou změny povahy HK. Vazba kovu na karboxylovou skupinu je pomocí koordinačních vazeb. Taktéž jsou tyto skupiny hlavní příčinnou kyselosti těchto sloučenin. Obvykle se udává, že v molekule HK je 4 až 5 karboxylových skupin a 3 až 4 fenolové skupiny [3].

Přítomnost chinoidních struktur (přesněji 2-methylnaftochinon) je podstatná při přímé chemické tvorbě kovalentních vazeb humusu s cizorodými látkami bez asistence enzymatické katalýzy [8].

Huminové látky můžeme považovat za makromolekulární polyelektrolyty, které mohou tvořit molekulární agregáty nebo za supramolekulární systém směsi různých malých molekul bez makromolekulární charakteristiky držící pohromadě slabými silami [9]. Lineární flexibilní makromolekulární polyelektrolyty při specifických podmínkách (kyselé pH, vysoká iontová síla) tvoří molekulární agregáty. V poslední době se zdá, že obě hypotézy platí současně u různých huminových materiálů.



Obr. 3 Další model struktury huminových kyselin z roku 1997 podle Steelinka a spol. [44]

3.1.4 Vlastnosti huminových kyselin

Základní vlastnosti huminových kyselin silně závisí na jejich původu, formě izolace ale především struktuře.

Přítomnost karboxylových skupin a fenolických hydroxylových skupin, u nichž je vodík snadno nahraditelný jiným kationtem nebo radikálem, je příčinou jejich vysoké schopnosti vázat kovové prvky z kapalných (např. odpadní vody) nebo pevných (např. půda) systémů [10]. Komplexace kovů huminovými látkami snižuje jejich toxicitu, usnadňuje jejich migraci v prostředí a ovlivňuje jejich využitelnost různými organismy [3]. Dále přítomnost chinolinových skupin v HK vysvětluje jejich schopnost vázat aminokyseliny a umožňovat výměnu volných elektronů mezi dusíkem aminokyselin a chinolinovými skupinami. Tyto vlastnosti se vůči danému systému, ve kterém působí, projevují jako zdroj potenciální biologické aktivity, vazebných a sorpčních schopností. To ovlivňuje, mnohdy významně, chemické a biochemické procesy [10].

HK jsou dle [11] považovány za nejhodnotnější produkt humifikačních procesů v půdě, výrazně ovlivňují půdní vlastnosti a vysokou pufrovací schopnost půd. V nasyceném stavu jsou stálé, vysoce odolné vůči mineralizaci.

Fyziologicky pozitivní vliv humátů (soli HK) je zřejmý již v počátečních fázích vývoje rostlin. Bylo prokázáno, že huminové kyseliny jsou po přijetí kořeny transportovány až do listů. Tím dojde k zesílení a zvýšení intenzity fotosyntézy. Také byl zjištěn příznivý vliv na růstové pochody rostlin, metabolismus kořenových buněk a stimulačně působí na příjem živin a efektivnější využití. Z praktického hlediska humáty a huminové kyseliny vykazují stimulační, adsorpční a ochranné vlastnosti [12].

HK i FK se vyznačují oxidačně-redukčními vlastnostmi. HK jsou slabšími redukčními činidly oproti FK.

Spolu s fulvinovými kyselinami jsou HK příčinou kyselosti rašelinných vod. Karboxylové kyseliny mají poměrně silně kyselý charakter (disociační konstanty jsou v řádu 10^{-3} až 10^{-5}) a fenolové skupiny mají jen slabě kyselý charakter ($K_A=10^{-8}$ až 10^{-10}). Roztoky HK dosahují v závislosti na koncentraci hodnoty pH kolem 3,5. Přítomnost HL ve vodě

můžeme detekovat žlutým až žlutohnědým zbarvením. Barva se značně mění s hodnotou pH vody v důsledku změny disociačního stupně karboxylových skupin. Čím vyšší je stupeň disociace organických kyselin, tím jsou roztoky barevnější.

Další významnou vlastností HK je sorpční schopnost pro různé anorganické a organické látky. Kromě vlastní sorpční schopnosti tvoří huminové látky s různými složkami půdy sorpční půdní komplexy, zejména s jílovými minerály jílovohumusové komplexy. HK se mohou sorbovat také na aktivním uhlí. Tím však snižují jeho sorpční kapacitu pro jiné organické látky, což nepříznivě ovlivňuje účinnost aplikace aktivního uhlí např. pro odstranění pesticidů z vody [3].

Huminové látky jsou příčinnou tvorby trihalogenmethanů při úpravě pitné vody chlorací. Udává se, že z 2,5 mg HL může vzniknout až 30 µg trichlormethanu. Většina organických halogenidů vznikající chlorací jsou karcinogenní, mutagenní nebo teratogenní [13].

3.1.5 Výskyt huminových látek

Výskyt HL se neomezuje pouze na půdu a mokřady, ale obecně to je nejrozšířenější materiál s obsahem organického uhlíku na zemském povrchu. Místa, kde se s nimi můžeme setkat, jsou následující [14]:

▪ HL v půdě

Ve všech typech půd nalézáme HL jako základní složku humusu a to v různých koncentracích, které závisí hlavně na klimatických a vlhkostních podmínkách, ale také na způsobu obdělávání a rostlinných společenstvech. Jsou známy některé typy půd (např. černozemě – zvané mollisoly) s vysokým obsahem HL. Zastoupení organického uhlíku zde dosahuje až 6%. Pro tyto půdy je typické hromadění CaCO_3 , a tak se huminový materiál vyskytuje nejčastěji jako Ca-humát a Ca-fulvát (soli HK a FK). Adsoly, mladé půdy vzniklé z poměrně čerstvých sopečných popelů, mají obdobný obsah humusu jako černozemě. Kyselost těchto půd podporuje rozpouštění velkého množství Fe a Al, tudíž nalézáme HL v podobě Fe- a Al- humátů a fulvátů. U kambisolů, nejrozšířenějšího typu půd v ČR, je až 75% organického uhlíku umístěno pod A horizontem (pravý humusový horizont).

▪ HL ve vodě

Obecně lze konstatovat, že HL jsou součástí všech typů vod: prameny, potoky, řeky, jezera, moře a oceány, spodní vody i vody srážkové. Významné je i zastoupení HL ve vodních sedimentech. Ve vodě se vyskytují v podobě rozpuštěného organického uhlíku (DOC). Sladké přírodní vody obsahují 0,5–50 mg/l C jako DOC, z čehož až 80% tvoří HL. Existují dvě skupiny HL ve vodě. Allochtonní se dostaly do vody z půdy sekundárně díky půdní humifikaci. Autochtonní vznikají přímo ve vodě, kde je dostatek zdrojového materiálu (plankton, řasy) pro humifikaci.

▪ HL v mokřadech

Anaerobní podmínky mokřadů způsobené slabým odvodněním vedou ke zpomalení rozkladných procesů a tím způsobují obrovské množství organické hmoty. Dalším faktorem mohou být i nízké teploty v tundrách. Zde si musíme uvědomit, že rašelinná ložiska nacházíme po celém světě, nezávisle na klimatických podmínkách. Jsou známá jako rašeliniště, mokřady, slatiny, blata či histoly.

▪ **HL v geologických ložiskách**

HL nacházíme v lignitu, uhlí, ropě a fosilních palivech. Lignit může obsahovat 30 až 60% HL. Proces vzniku geologických huminových látek z rašeliny nazýváme diagenese nebo také metamorfóza.

▪ **HL v lidských odpadech**

Organická část odpadu se dnes stává novým zdrojem využitelným např. v zemědělství. Takový hnůj se používá jako hnojivo, ale díky velkému množství tohoto odpadu je to cenný zdroj HL, srovnatelný s lignitem a rašelinou. Mezi další odpady můžeme zařadit kal z čistíren odpadních vod, kompost a často opomíjený černý kal zanášející znečištěné drenážní trubky, řeky a jezera v průmyslově rozvinutých oblastech.

3.1.6 Využití huminových kyselin

Podle [15] v sobě huminové kyseliny skrývají obrovský aplikační potenciál. Zájem o jejich jiné než zemědělské aplikace nastal až v 60. a potom 80. letech 20. století. Huminové kyseliny vzhledem k jejich vlastnostem začaly postupně nacházet široké uplatnění v nejrůznějších oblastech. Velké množství informací je o aplikacích HK v zemědělství, stavebním a chemickém průmyslu, v lékařství a dalších oborech [16].

Donedávna mělo obrovské využití spalování surovin s vysokým obsahem huminových sloučenin v energetickém průmyslu. Naštěstí nutnost nahradit fosilní paliva ekologičtějšími zdroji energie a nový výzkum huminových látek vedly k novému a užitečnějšímu uplatnění těchto látek [17].

Zemědělství

Huminové kyseliny a jejich komplexy mají velký a mnohostranný vliv na úrodnost půdy, zvyšují nárůst biomasy, jsou energetickým základem biologických procesů a disponují vlastnostmi fyziologicky aktivních látek regulující růst a vývoj rostlin.

Humátové látky (soli huminových kyselin) a jejich komplexy mají velký vliv na objemové změny půdy, na poutání, uvolňování a propouštění vody, na provzdušnění a tepelný režim půdy. Podílejí se také na vytváření zásob biogenních prvků.

Působení humátu sodného má kladný vliv na tvorbu kořenového systému rostlin při nízkých koncentracích. Humát sodný při koncentraci 0,006–0,000 6% působí stimulačně, při koncentraci 0,06% už inhibičně [16].

Dále je znám i přímý vliv na rostlinu, její buňku, protoplazmu a metabolismus. Zjistilo se, že HK zvyšují intenzitu dýchání kořenů [16].

Tyto látky pozitivně ovlivňují půdní hygienu akumulováním velkého množství reziduí pesticidů, které jsou často toxické.

Dosáhnutí vyšší účinnosti humátem při nižší úrovni hnojení dusíkem vypovídá, že výživu rostlin můžeme lépe než zvýšenou úroveň hnojení zajistit zvýšením energetické úrovně organismu. Rostlina ovlivněná humátovými látkami se nejen lépe vyrovná s nepříznivým prostředím, ale dokáže také lépe využít příznivých podmínek. Praktickým důsledkem systémové aplikace huminových látek je redukce minerálního hnojení. Humáty zvyšují účinnost minerálního hnojení. To je významné právě z ekologického hlediska.

Dostatek HK v půdě zabraňuje procesu degradace půd. Ten je způsoben především větrnou a vodní erozí. Dochází k poškození povrchových a podzemních vod, ke snížení zadržení vody (retence) a omezuje se produkční schopnost půdy [22].

Životní prostředí

Vzhledem k schopnosti HK a jejich derivátů vázat těžké kovy se používají k likvidaci kalů, neboť HK zabraňují uvolňování těchto látek, a proto se využívají jako transportní činidla v prostředí [18,19].

Huminové kyseliny a jejich deriváty se používají při odstraňování toxických kovů a jejich iontů (jako železo, nikl, rtuť, kadmium, měď a radioaktivní prvky z jaderných elektráren) z odpadních vod. HK jsou důležité v chemickém ošetření vody, kde dochází ke srážení kovů pomocí hydroxidu vápenatého či sodného. Přidání huminových kyselin zlepšuje proces čištění a snižuje koncentrace nežádoucích iontů pod přípustnou mez. Tato metoda je rentabilní, bezpečná a šetrná k životnímu prostředí [20].

Vážným globálním problémem je desertifikace. Vlivem dlouhotrvajícího sucha, chybnými zavlažovacími postupy a škodlivou lidskou činností (zejména destruktivním zemědělstvím) dochází k přeměně orné obdělávané země na suchou, holou a neúrodnou pouštinu. Schopnost HK vázat vodu je důležitým faktorem, který může předcházet tomuto problému [21].

Průmysl

HK se svojí strukturou podobají průmyslově vyráběným ionexům, proto je možné používat tyto látky a jejich deriváty k zachycování toxických kovů (Pb, Hg, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr), respektive jejich iontů z odpadních vod.

V papírenském průmyslu se uplatňuje sodná forma HK, humát sodný, který se používá jako barvivo papíru [10].

Ve stavebním průmyslu se využívá HK jako účinné složky plastifikátorů betonových směsí. Řeší tak komplikace při dopravě betonů a navíc jsou kvalitativně i finančně srovnatelné se zahraničními výrobky [10].

HK našly uplatnění i v keramickém průmyslu, kde zvyšovaly mechanickou pevnost a barevnost keramických materiálů [18].

Další významná aplikace HK se objevuje v humánní a veterinární medicíně. Jejich účinnost spočívá ve schopnosti vázat rizikové chemické prvky, ovlivňovat fyziologické procesy a pohlcovat UV záření [10]. Vedle antivirového, antibakteriálního a protiplísňového působení byly prokázány i analgetické účinky.

3.2 CHITOSAN

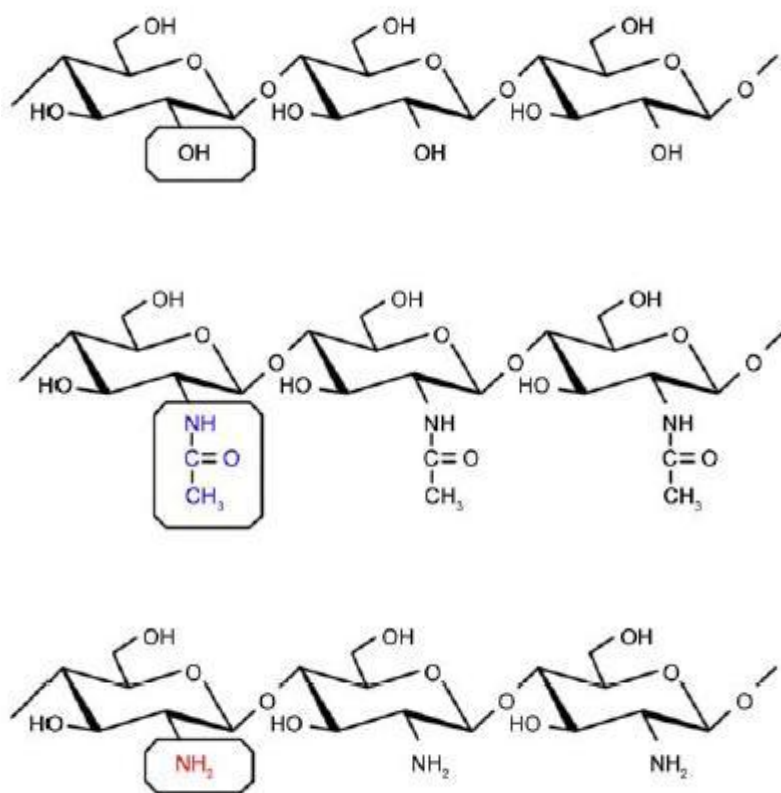
3.2.1 Definice chitosanu

Chitosan je přírodní lineární polymer připravený deacetylací chitinu, který je po celulóze druhý nejrozšířenější polysacharid v přírodě. Chitin se nachází ve schránkách korýšů, houbách, hmyzu, kroužkovicích, měkkýších, láčkovcích a dalších organizmech. Chitin patří mezi bohaté a obnovitelné zdroje a vyznačuje se svými netoxickými vlastnostmi. Chitosan má kladně nabitě iontové skupiny, které jsou jedinečné mezi všemi dostupnými polysacharidy, a proto má obrovský potenciál pro různá využití [24,25].

3.2.2 Složení a struktura chitinu a chitosanu

Biopolymer chitin je složený z N-acetylglukosaminových jednotek (2-acetylamin-2deoxy-D-glukopyranosa), které jsou vázány $\beta(1\rightarrow4)$ -glykosidovou vazbou. Chitosan je derivátem chitinu a vznikl procesem deacetylace. Jedná se o odpovídající polymer skládající se z glukosaminů (2-amino-2-deoxy-D-glukopyranosa) [26,27].

Chitin a chitosan dle [28] existují v podobě hetropolymeru, ale pomocí různých charakteristik jako stupeň acetylace a deacetylace můžeme zjistit vliv na jejich vlastnosti. Stupeň acetylace (DA) a deacetylace (DD) je dán proměnlivým podílem N-acetylglukosaminových a glukosaminových jednotek v molekule a udává ho hodnota F_A . 100% acetylovaný chitin ($F_A = 1,0$) v přírodě nenalezneme, běžně se pohybuje v rozmezí 70 až 90%. Ale lze ho připravit synteticky. Pokud se v molekule nachází více jak 50% N-acetylglukosaminových jednotek jde o chitin. Je-li hodnota $F_A = 0$ jedná se o homopolymer složený pouze z glukosaminových jednotek, tedy chitosan. Pokud molekula obsahuje více jak 50% glukosaminových jednotek považujeme ji taktéž za chitosan. Polymery vzájemně rozlišujeme podle jejich rozpustnosti v 1% vodném roztoku kyseliny octové. Chitin, obsahující cca > 40 % N-acetylglukosaminových jednotek ($F_A > 0,4$) není rozpustný, kdežto chitosan ano.



Obr. 4 Struktura celulózy, chitinu a chitosanu (shora dolů)

Chitin je znám ve třech modifikacích, α -, β - a γ -chitin, které se od sebe liší orientací mikrovláken. α -chitin má antiparalelní uspořádání řetězce a patří mezi nejrozšířenější formu (schránky korýšů, skořápky a kostry měkkýšů, buněčné stěny hub a kvasinek). Díky silným

vodíkovým vazbám je α -chitin nerozpustný. Může docházet k přeměně β -chitinu na α -chitin. β -chitin má paralelní a je v přírodě vzácný (rozsivky). Vyznačuje se větší rozpustností a schopností bobtnat. γ -chitin je směsí paralelních a antiparalelních řetězců a byl nalezen v kuklách hmyzu [26].

3.2.3 Výskyt chitinu a chitosanu

Chitin byl poprvé izolován z hub v roce 1811. Vyskytuje se hlavně v buněčných stěnách ve formě neuspořádaných mikrofibril a obsah chitinu se pohybuje v rozmezí od 0,5% až do 50%. Někdy se můžeme setkat i s houbami, které obsahují přímo chitosan. Místo dalšího výskytu chitinu je v plísních a kvasinkách.

Později byl chitin získán z kutikuly včel. Ta je tvořena primárně chitinem a proteiny, které stojím za síťováním a tím pevností této ochranné obálky. Chitin v kutikulách členovců je zárukou jednoho z dobrých zdrojů, protože členovci zastupují velký podíl živočišné říše. Na rozdíl od hmyzu se v kutikule korýšů nachází velké množství uhličitanu vápenatého. K významným zástupcům patří krabi, humři, raci a další. Nesmíme opomenout schránky měkkýšů a v menším poměru i schránky rozsivek [33].

V dnešní době je hlavním zdrojem chitinu, respektive chitosanu, odpad z potravinářského průmyslu a to v zemích jako USA, Japonsko, Polsko, Norsko a Austrálie. Převažuje mořská produkce nad sladkovodní.

3.2.4 Příprava chitinu a chitosanu

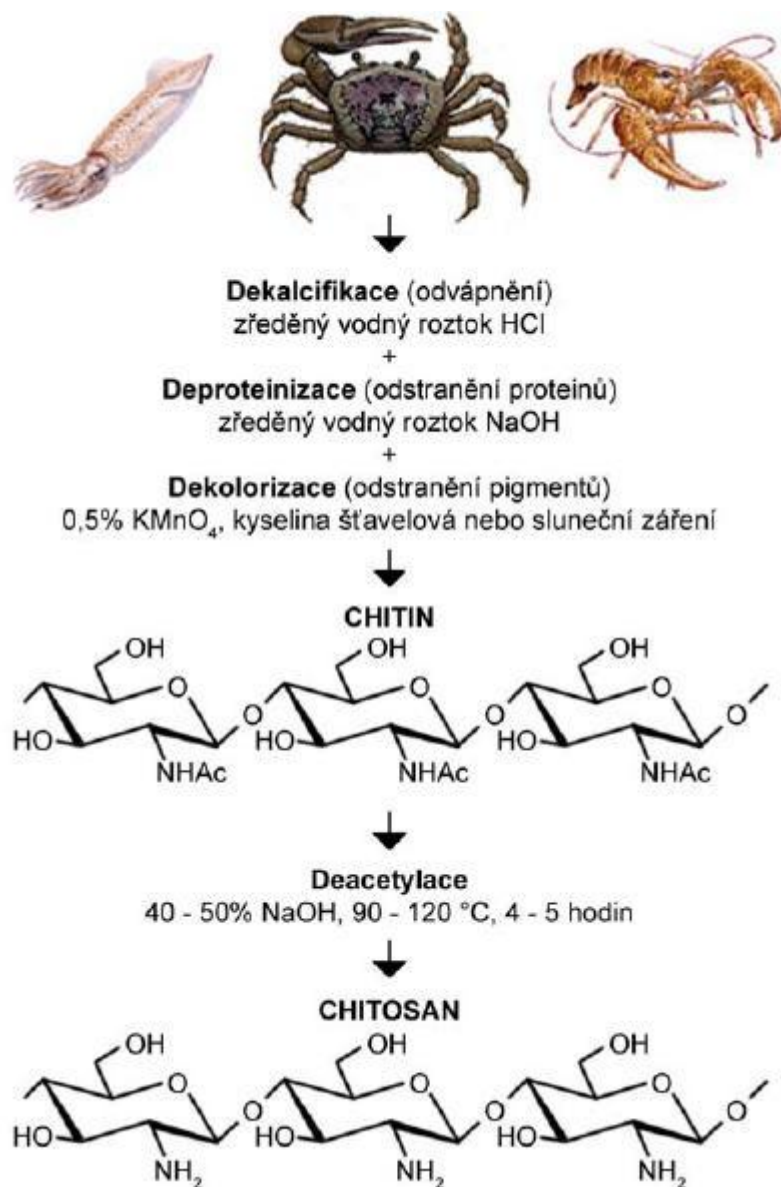
Podle [27] je výroba chitinu a chitosanu v současné době založena na extrakci chitinu z tělesných schránek krabů a krevet. Ty jsou získávány jako potravinářský odpad, což je vysoce ekonomický aspekt. Celková příprava je však velmi náročná. Schránky se rozemelou až na prášek. K výrobě 1 kg 70% deacetylovaného chitosanu je zapotřebí 6,3 kg kyseliny chlorovodíkové, 1,8 kg hydroxidu sodného, 500 kg procesní vody a 900 kg vody na chlazení. Proces je znázorněn na obrázku 5.

Přípravou a modifikací chitosanu za účelem optimalizace jeho koagulačních schopností se zabývá celá řada studií [29]. Tyto studie byly nejčastěji prováděny s uměle zakalenou vodou, chitosan byl vyroben z různě koncentrované kyseliny octové, kyseliny chlorovodíkové a s různě upraveným hydroxidem sodným. Výsledky těchto studií potvrdily, že nejlépe vyhovující příprava chitosanu, vhodného pro aplikaci jako koagulant, byla následující: deacetylace 45% NaOH po dobu 60 minut a poté rozpouštění v 0,1% HCl [29]. Koncentrace činidel, teplota a reakční doba velmi široce závisí na původu výchozího materiálu a požadovaných specifikacích konečného produktu, to je především molární hmotnost a stupeň acetylace chitosanu [26].

Z chitinu a chitosanu je možné připravit celou řadu derivátů. Každý derivát má své individuální využití. Mezi běžné deriváty chitinu a chitosanu patří karboxymethyl chitin, O-karboxymethyl chitosan, N-karboxymethyl chitosan a mnoho dalších [24].

Jak již bylo řečeno, ve světě se chitosan vyrábí z rozdrčených ulit krabů nebo ústřic. Kilogram chitosanu z dovozu dle [30] přijde na zhruba tisíc korun. Díky české technologii jsou náklady poloviční, protože pražští vědci získávají materiál z odpadu v biotechnologických firmách. Aby bylo možné používat chitosan v zemědělství, je podstatná

právě finanční stránka, tím se zabývají v [42,43]. Získávání chitinu, tedy chitosanu, je založeno na zpracování mycelárního odpadu z výroby kyseliny citrónové fermentačním způsobem, neboť chitin je součástí plísňe *Aspergillus Niger*.



Obr. 5 Tradiční příprava chitinu a chitosanu [26]

3.2.5 Vlastnosti chitosanu

Chitosan je perspektivní slabě bazický polykationtový polysacharid a je velice všestranný ve srovnání s chitinem díky přítomnosti aminoskupiny na C-2 uhlíku. S tím souvisí důležitý parametr, kterým je stupeň acetylace a deacetylace. Ten se dá stanovit IČ spektrofotometrií, pyrolýzní plynovou chromatografií, NMR spektrofotometrií a dalšími ověřenými metodami. Ovlivňuje rozpustnost a reaktivitu chitosanu. Je rozpustný ve zředěných kyselinách, jako

kyselina octová, kyselina mravenčí, atd. Průměrná molekulová hmotnost se pohybuje v řádech 10^5 – 10^6 Da [27].

Chitosan má vynikající biologické vlastnosti, je netoxický, biokompatibilní a biodegradabilní. Biologická aktivita závisí na mnoha faktorech (molekulová hmotnost, stupeň deacetylace chitinu, typ substituce na chitosanovém skeletu, rozpustnost, pH, ...), které vedou k rozsáhlému studiu jeho modifikací ve snaze o přípravu vhodné aplikační formy. Jako polymer je v dnešní době stále častěji využíván jako vhodný biodegradabilní nosič, používá se k pomalému uvolňování účinné složky a lepší možnosti cíleného podání. Samotný chitosan vykazuje antibakteriální účinnost vůči mnoha bakteriím a houbám. Nízkomolekulární chitosan vykazuje protinádorovou aktivitu. Další předností chitosanu je antioxidační působení [31].

Chitosan má dobré komplexotvorné schopnosti, hydroxylové skupiny a aminoskupiny na C-2 uhlíku interagují s kovy. Tyto chelace závisí na afinitě chitosanu na kationty, které se vstřebávají v následujícím pořadí: $\text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ [32]. Důležitým znakem chitosanu je jeho sorpční vlastnost jak pro kationty kovů, tak pro anorganické aniontové roztoky a pesticidy.

Při stále vzrůstajících ekologických nárocích a zdůraznění vlivu jakéhokoli výrobku na prostředí je chitosan recyklovatelný, zkrátka vlivný k prostředí [30].

3.2.6 Využití chitosanu

Pro své výjimečné vlastnosti se chitosan používá v různých oborech zahrnujících především biomedicínu, kosmetiku, agrochemii, fyzikální chemii, konzervaci potravin, čištění vody a impregnaci textilií [31]. Proto se není čemu divit, že se těší velkému zájmu vědeckých týmů po celém světě.

V zemědělství se chitosan využívá do přípravků sloužících ke stimulaci růstu rostlin, obrannému mechanismu v rostlinách a k pokrytí semen ochrannou vrstvou např. při mrazu. Chitosan má pozitivní vliv na dobu uvolňování hnojiv a živin do půdy [32].

Velký význam má chitosan v čištění odpadních vod zejména jako koagulační a flokulační činidlo. Tyto činidla slouží k odstranění kovových iontů a snížení zápachu.

Široké uplatnění získal chitosan jako potravní doplněk pro snížení hladiny cholesterolu a redukci hmotnosti. Váže na sebe tuky a cholesterol a odvádí je ze zažívacího traktu dříve, než jsou zpracovány. Jako vláknina zlepšuje činnost tlustého střeva a snižuje pocit hladu, proto se používá k redukci váhy. Někdy se mu přičítá přílišný redukční účinek, který však nebyl vědecky prokázán [31]. V potravinářství má konzervační účinek, slouží jako zahušťovadlo a stabilizátor pro omáčky a dále působí antibakteriálně a ochranně na povlak ovoce.

V kosmetickém průmyslu se s chitosanem setkáme v přípravcích na vlasy a pleť. Zlepšuje pružnost vlasů, udržuje vlhkost pokožky a snižuje statickou elektřinu ve vlasech. Pomáhá při léčbě akné a tónování pleti. Je součástí zubních past a žvýkaček [32].

Chitosan využíváme ve fotografickém průmyslu díky jeho odolnosti proti otěru a schopnosti vytvářet filmový povrch.

Zajímavým nápadem dle [30] je patent na takzvané lepidlo pro chirurgii, jenž pochází od českých odborníků. Umožňuje lékařům spojit po operacích či úrazech lidskou tkáň a často může nahradit i klasické „šití“. Samo se přitom rozloží na zbytky, které nejsou jedovaté ani dráždivé. Díky tomuto materiálu se léčí i hlubší rány, popáleniny nebo chronické vředy. Podporují regeneraci kůže, zabraňují vniknutí bakteriální infekce a urychlují průběh hojení.

Produkt je využíván také v očním lékařství jako kontaktní čočka či náhrada sklivce. Ve farmacii se aplikuje do léků díky prodloužení účinku působení. Je nosičem jiných látek ve formě hydrogelů, tablet a mikrokapsulí.

Podstata tkáňového inženýrství je založena na schopnosti vložit do trojrozměrné porézní matrice s chitosanem buňky, které lékaři potřebují dostat do těla pacienta. Tímto způsobem získáme nejrozličnější implantáty, části kostí i kůže, které se v těle pacienta bez potíží vstřebají [34].

3.3 HNOJIVA

Hnojiva jsou dle [35] látky, které jsou buď přímým zdrojem živin pro rostliny, nebo umožňují zlepšit výživu pěstované rostliny. Působí tedy přímo nebo nepřímo na růst a vývoj rostliny a tím i na výnos a jeho kvalitu. Hnojiva rozdělujeme podle účinnosti na přímá a nepřímá, podle původu na minerální (průmyslová) a organická a podle skupenství na tuhá a kapalná.

3.3.1 Složení NPK

NPK je přímé minerální vícesložkové hnojivo. Obsahuje všechny tři základní biogenní prvky a to dusík, fosfor a draslík. Jejich funkcí je v podstatě zajistit základní hnojení (zásobení) půdy. Tuhá vícesložková hnojiva dělíme podle způsobu výroby na smíšená, která vzniknou mechanickým smísením jednotlivých (jednosložkových) hnojiv nebo na kombinovaná, která se získají rovnou vhodným chemickým procesem z původních surovin.

Poměr zastoupení jednotlivých prvků v NPK závisí na různých požadavcích. Například NPK 1 je směs dihydrogenfosforečnanu amonného, hydrogenfosforečnanu vápenatého, dusičnanu amonného a chloridu draselného. Obsah živin je v poměru 12,5% N, 19% P₂O₅ (8,4% P) a 19% K₂O (15,8% K). Přičemž celkový obsah dusíku je minimálně 12%, který je tvořen z 60% ve čpavkové a 40% dusičnanové formě. Původním výrobcem byly SCHZ k.p. Lovosice. Dnes Lovochemie a.s. Lovosice vyrábí hnojiva s různým relativním zastoupením složek, např. NPK 15-15-15, NPK 13,5-18-18 nebo NPK 17-13-13 [36].

3.3.2 Vlastnosti NPK

Obsahy hlavních živin a mikroelementů jsou spolu s pH základním ukazatelem pro agrochemické hodnocení půd. Obsahy se většinou stanovují jako přijatelná forma pro rostliny a jsou uváděny v mg/kg půdy nebo v procentech. Hlavními živinami z hlediska agrochemického je dusík, fosfor, draslík, vápník, hořčík, síra, železo, k agrochemicky sledovaným mikroelementům se pak řadí bór, mangan, měď, molybden a zinek. Zjišťování těchto obsahů živin v půdě je podkladem pro sestavování plánů hnojení a pro hodnocení úrodnosti půd z krátkodobého pohledu [22].

Dusík je v rostlinném těle po uhlíku, kyslíku a vodíku čtvrtým nejrozšířenějším prvkem. Je nejen významnou živinou pro rostliny, ale i pro půdní mikroedafon. Minerální formy dusíky jsou dusičnanové, dusitanové a amonné ionty nacházející se buď v půdním roztoku nebo

výměnným způsobem (hlavně NH_4^+) vázané v sorpčním půdním komplexu. Podíl anorganického dusíku činí 1–2% v půdě.

Organický hydrolyzovatelný dusík tvoří především amidy, α -aminokyseliny, bílkoviny a v menší míře purinové a pyrimidiové báze. Nehydrolyzovatelná část se vyskytuje v huminových látkách a mikroorganismech. Organického dusíku je v půdě 98–99%.

Předpokládá se, že do hydrolyzovatelného podílu vstupuje hlavně dusík z anorganických hnojiv. Rostliny potřebují dusík v mnohem větším množství než ostatní živiny. Slouží k urychlení růstu rostlin [35,37].

Fosfor je obsažen jak v anorganických tak organických sloučeninách. Rostliny přijímají fosfor v minerální formě a to převážně jako hydrogenfosforečnany a dihydrogenfosforečnany. Optimální pH pro příjem fosforu je 4–6. Fosfor je v rostlině mimořádně pohyblivý, a proto se mezi jeho obsahem v rostlině a půdním roztoku ustavuje určitá rovnováha. Nedostatek fosforu se projevuje prodloužením doby zrání a snižuje se trvanlivost při skladování.

Draslík patří k dalším důležitým makrobiogenním prvkům, které je nutno pro dobrou a vyváženou výživu rostlin do půdy doplňovat. Draslík má velmi podstatnou úlohu při fotosyntéze a vodním hospodářství rostlin, zpevňuje pletiva a napomáhá zvyšovat odolnost rostlin vůči chorobám a škůdcům. Existují tři skupiny draslíku: nevýměnný, výměnný a rozpustný ve vodě [35].

4 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Růst rostlin a jejich kvalita závisí na množství hnojiva a vody. Je velmi důležité zlepšit využití vodních zdrojů a živin z hnojiv. Nicméně okolo 40–70% dusíku, 80–90% fosforu a 50–70% draslíku obsažených v hnojivech se „ztratí“ v životním prostředí a nemůže být absorbováno rostlinami, což způsobuje velké ekonomické ztráty, ale také velmi vážně znečišťuje životní prostředí. Díky vyplavování nadbytečných živin ze suchozemského prostředí dochází k hromadění těchto prvků v podzemních i povrchových vodách, je to způsobeno hlavně nedostatečným vsakem vody a vysokými zemědělskými nároky na zatěžované půdy [45].

Novým trendem je používání hnojiv s pozvolným uvolňováním živin. Wu a Liu [38] připravovali taková hnojiva obalováním konvenčních hnojiv různými materiály, které snižují jejich rozpouštění, uvolňují živiny pozvolna, zadržují vodu a současně jsou biodegradabilní. Vytvořili produkt skládající se z vícesložkového hnojiva NPK, chitosanu a superabsorbentu (sesítované jednotky kyseliny polyakrylové). Přidání tohoto produktu do půdy by mohlo najít dobré uplatnění v zemědělství.

Řízeným uvolňováním živin z hnojiv se zabývá další studie [46]. Zaměřili se na vliv iontové a molekulové difúze v okamžiku uvolnění živin z NPK. Zjistili přibližné dávky živin pro jednotlivé rostliny.

V poslední době rostoucí zájem o regulaci vody a živin v jednom hnojivovém materiálu bylo řešeno v článku [47]. Spojili hnojivo (močovinu) a superabsorbent (kyselinu akrylovou) do formy hydrogelu, vysušili a rozdrtili, tím jim vznikl vodu savý absorbent pomalu uvolňující rozpustná hnojiva.

Praktické zaměření výzkumu v referenci [39] vedlo v první řadě k ověření platnosti základního předpokladu, zda mohou humusové látky významným způsobem ovlivnit výnosy zemědělských plodin. Byl aplikován humusový koncentrát (alkalický extrakt oxihumolitu). Pokusy byly vedeny ve dvou kombinacích, na půdách minerálně nehnojených a na běžně minerálně vyhnojených (pomocí hnojiva NPK).

Nejdříve byl sledován vliv humusového preparátu bez současného minerálního hnojení. Bohužel tento způsob nepřinesl dobré výsledky. Přírůstky výnosů byly tak malé, že by se použití preparátu nevyplatilo z hlediska ekonomického. Z toho můžeme usuzovat, že humusové látky závisí na přítomnosti minerálních iontů v prostředí a pravděpodobně existuje i kvantitativní vztah mezi minerálními živinami a rozpustnými humáty. Proto byl aplikován humusový preparát spolu s minerálním hnojivem NPK, který přinesl zcela odlišné výsledky. V 90% byl pozorován pozitivní vliv na výnosy.

Další studie [40] se zabývá použitím směsných chitosanových gelů v oblasti agrochemie při přípravě nosičů s kontrolovaným uvolňováním aktivní látky. Bylo zjištěno, že chitosanové gely jsou vhodné pro dlouhodobé řízené uvolňování jak ve formě gelových filmů i perel.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité chemikálie

- hydroxid sodný normalal, Carlo erba reagenti
- kyselina chlorovodíková normalal, Penta
- kyselina octová 99,8%, Lach-Ner, s.r.o. Neratovice
- pšeničný škrob 1A, Škrobárny Pelhřimov
- chitosan, medium molecular weight, Sigma Aldrich
- humát sodný (Amagro – Lignohumát A)
- vícesložkové hnojivo LOVOFERT NPK 20-8-8, Lovochemie a.s. Lovosice
- destilovaná voda
- KNO_3 p. a., Merci, s. r. o., Brno, CZ
- R003 (0,1 M H_2SO_4 + 0,001 M HCl) od Istran c.r.o. Bratislava

Vícesložkové granulované hnojivo LOVOFERT NPK je složeno z KNO_3 , NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CaHPO_4 , NH_4NO_3 , CaF_2 nerozpustné fosforečnany, H_2O . Tvoří šedobílé granule o velikosti 2 až 5 mm.

5.2 Použité přístroje

- UV-VIS spektrofotometr (Hitachi U 3300)
- pH metry (WTW 330 a Mettler Toledo)
- konduktometr (Mettler Toledo InLab 731)
- magnetické míchačky (Heidolph MR 300 a Lavat MM7)
- sušárna (Venticell)
- NO_3^- elektroda (Mettler Toledo DC 262 – Combination electrode)
- UV-VIS spektrofotometr (Varian – Cary 50 Probe)
- průtoková coulometrie (EcaFlow 150 GPL)
- FT-IR (Impact 400 Nicolet)

5.3 Příprava směsných kompozitů

Směsný kompozit byl složen ze tří výchozích látek – granulovaného NPK, huminových kyselin (humátu sodného) a chitosanu. Nejdříve byly přichystány roztoky potřebné k obalení jednotlivých granulí NPK. Roztok humátu sodného byl připraven rozpuštěním 8 g NaHK v 500 mL destilované vody, po úplném rozpuštění následovala neutralizace na pH 8,5 pomocí zředěné HCl , poté byl roztok doplněn na objem 1 L destilovanou vodou a nechán na magnetické míchačce alespoň 1 den. Další roztok byl získán rozpuštěním 6,5 g chitosanu v 400 mL 0,1M HCl , následnou neutralizací roztokem 0,2M NaOH na pH 5,5 a doplněním destilovanou vodou na výsledný objem 1 L. Poslední roztok chitosanu v kyselině octové byl připraven smícháním 3,3 g chitosanu v 100 mL 5% kyselině octové a ponechán na magnetické míchačce alespoň 1 den před užitím.

Příprava kompozitů 1A, 1B, 2A a 2B je součástí kompaktního výzkumného projektu, jiné způsoby přípravy kompozitů jsou studovány paralelně a výsledky jsou prezentovány v jiné studentské práci. Předkládaná práce se zaměřila na dva studované parametry – na vliv rozpouštědla chitosanu (kyselina chlorovodíková vs. kyselina octová, označení vzorků A resp. B) a na vliv přídavku samotného práškového humátu, resp. jeho směsi se škrobem (označení vzorků 1 resp. 2). Jednotlivá rozpouštědla chitosanu byla vybrána na základě rozpustnosti a viskozity vzniklých roztoků (kyselina chlorovodíková poskytuje méně viskózní roztoky chitosanu než kyselina octová).

Směsný kompozit 1A

Kompozit 1A byl připraven navlhčením jednotlivých granulí NPK v roztoku humátu sodného a poté obalen ve směsi škrobu a NaHK (humátu sodného) v poměru 3:1. Takto obalené granule byly vloženy do sušárny na dobu 15 minut při teplotě 60°C. Usušené kompozity byly ponořeny do roztoku chitosanu v HCl, po obalení celého povrchu byly minimálně 24 hodin sušeny v sušárně při stejné teplotě.

Směsný kompozit 1B

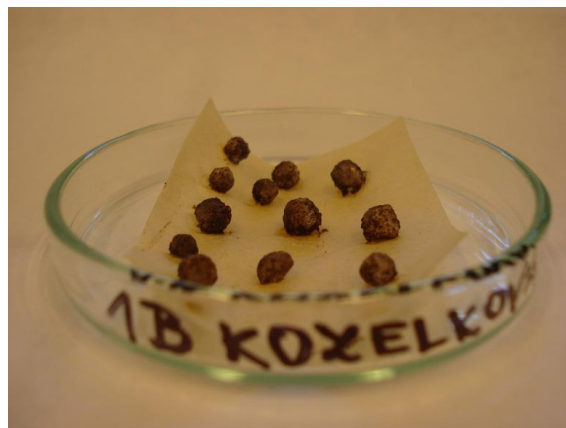
Příprava tohoto kompozitu byla obdobná jako v případě kompozitu 1A. Granule NPK byly namočeny do roztoku humátu sodného, obaleny ve směsi škrobu a NaHK v poměru 3:1 a následně sušeny 15 minut. Kompozit 1B byl poté připraven ponořením do roztoku chitosanu v kyselině octové a též ponechán v sušárně do druhého dne.

Směsný kompozit 2A

Tento typ kompozitu byl získán opět navlhčením granulí NPK v roztoku humátu sodného. Ale byl obalován v práškových NaHK a takto byly umístěny do sušárny na 15 minut při teplotě 60°C. Nakonec vysušené kompozity byly namočeny do roztoku chitosanu v kyselině chlorovodíkové a opětovně dány do sušárny na 24 hodin.

Směsný kompozit 2B

Jednotlivé granule NPK byly ovlhčeny v roztoku humátu sodného, následně pokračovalo obalení v práškových NaHK a vložení do sušárny při stejných podmínkách. Po vytažení ze sušárny byly kompozity ponořeny do roztoku chitosanu v kyselině octové a znovu dány na sušení. Po uplynutí 24 hodin byla připravena poslední forma kompozitu.



Obr. 6 Směsné kompozity 1A a 1B

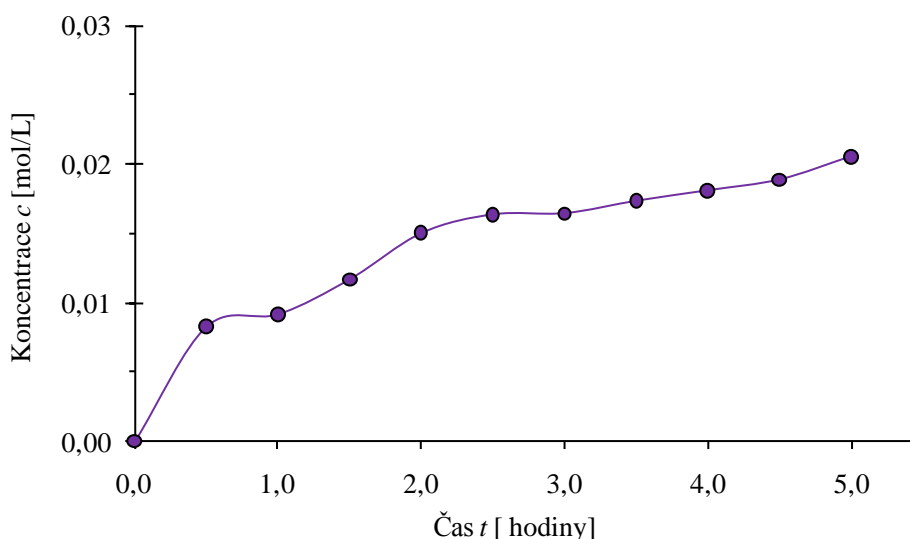


Obr. 7 Směsné kompozity 2A a 2B

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Rozpouštění hnojiva NPK

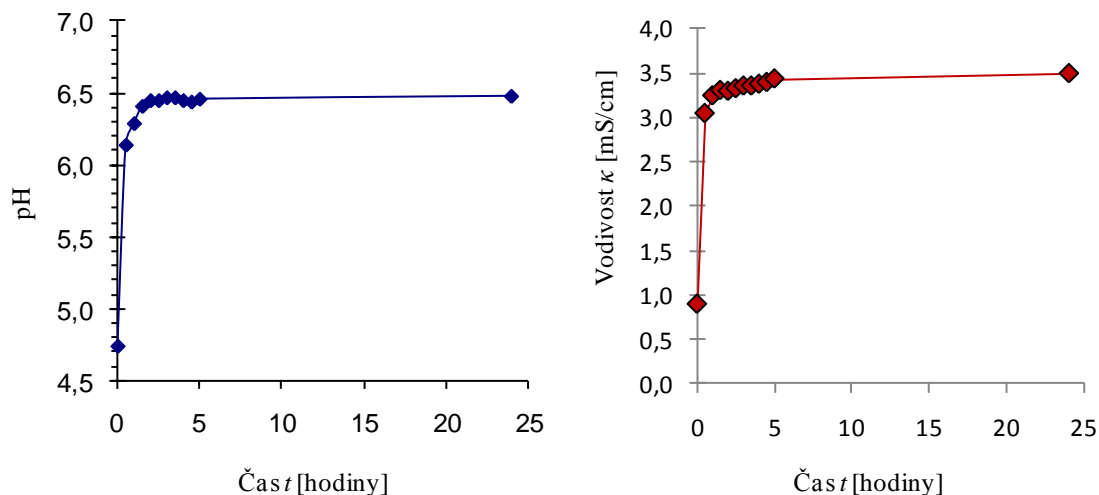
Nejdříve byla sledována rozpustnost NPK v destilované vodě, kde byl v podstatě simulován proces rozpustnosti NPK v zemědělských půdách při dešti či zavlažování. V průběhu pozorování rozpustnosti bylo měřeno pH, vodivost a uvolněné dusičnany pomocí ISE v závislosti na čase.



Obr. 8 Postupné uvolňování NO_3^- v roztoku NPK

Podle velikosti jednotlivých granulí NPK se hnojivo rozpustilo v řádu několika hodin, rozměrově větší a méně vyskytující se granule vydržely i dva dny díky postupně odolujícímu povrchu. Z důvodu rychlého rozpadu granulí NPK a uvolnění živin do roztoku byly navrženy obalové metody (viz kap. 5.3) tohoto vícesložkového hnojiva, aby nedocházelo k okamžitému průtoku živin životním prostředím a tím pádem k dalším negativním dopadům.

Hodnoty pH se pohybovaly v slabě kyselé oblasti a s postupem času zvolna vzrůstaly. Z výsledků pH je zřejmé, že směs NPK je navržena tak, aby nezpůsobovala výkyvy pH půdního roztoku do kyselé ani zásadité oblasti. Při vložení NPK do vody byla vodivost pouze 0,89 mS/cm, ale následně došlo k růstu od 3 do 3,5 mS/cm.

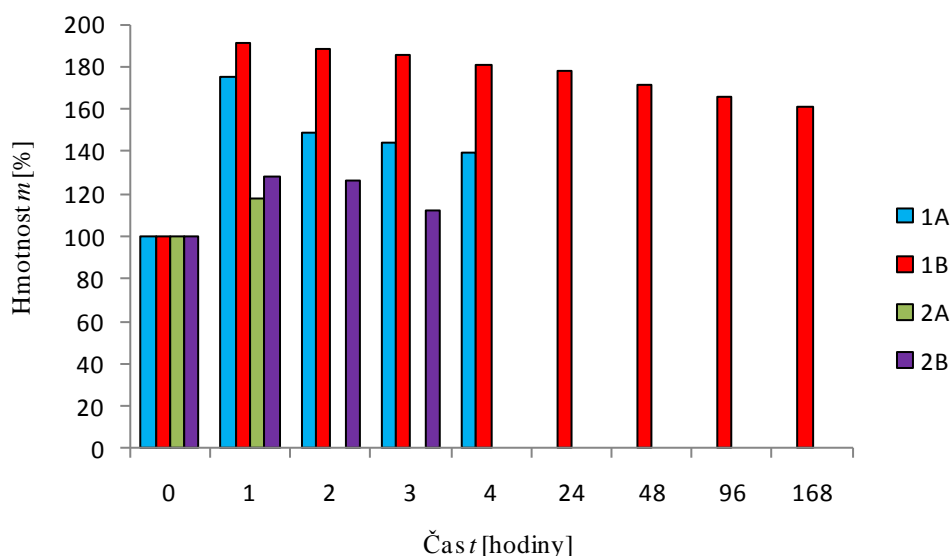


Obr. 9 pH a vodivost rozpouštěného NPK

6.2 Charakterizace směsných kompozitů

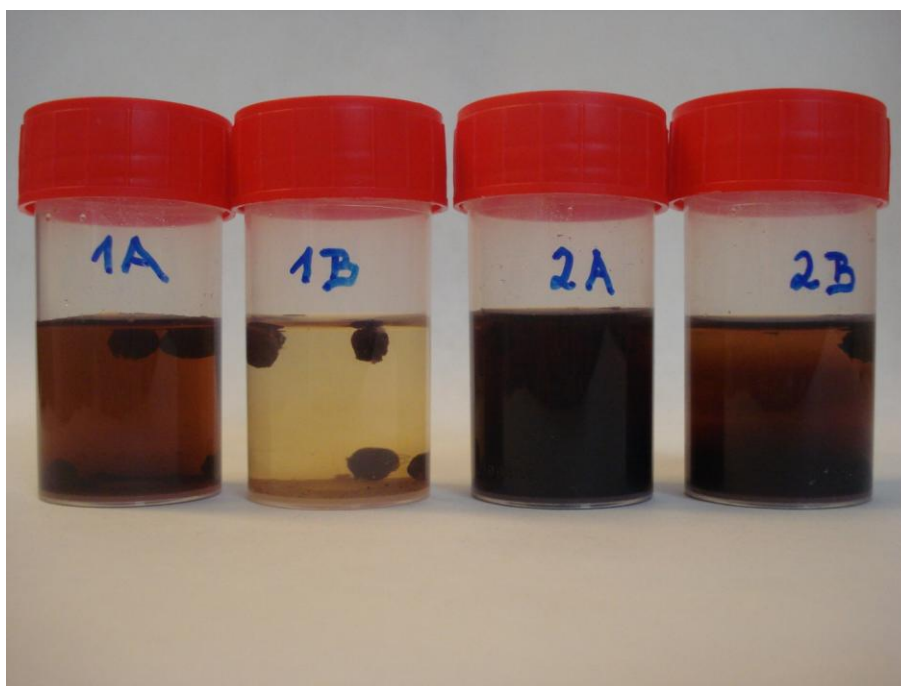
6.2.1 Bobtnání ve vodě

Byla měřena kinetika bobtnání směsných kompozitů 1A, 1B, 2A a 2B ve vodě z důvodu zjištění kapacity sorpce vody. Nejdříve bylo vybráno 5 kompozitů, které byly celistvé a nikde na povrchu neměly viditelnou prasklinu, neboť by mohlo dojít k dřívějšímu rozpadu. U suchých kompozitů byla zjištěna jejich počáteční hmotnost, poté byly vloženy do destilované vody a v časových intervalech vytaženy z roztoku a váženy.



Obr. 10 Bobtnání směsných kompozitů ve vodě

Jak je vidět, nejlépe se jevil kompozit 1B. Na počátku nasorboval téměř 90% své hmotnosti a i po 7 dnech obsahoval více jak 60% vody. Postupný úbytek na hmotnosti je následkem odpadajících úlomků od nabobtnaného kompozitu a neschopností struktury držet stále pevně tak velké množství vody. Můžeme ale říci, že jako jediný kompozit držel svůj tvar a velmi postupně uvolňoval HK, což bylo pozorováno zatím jen okometricky. Ostatní kompozity se ve vodě rozpadly během pár hodin a nebylo možno po rozpadu v měření pokračovat. Ale i tak lze zkonstatovat, že v prvních hodinách došlo k nabobtnání. Kompozity 1A a 1B, které byly připraveny s přidavkem škrobu, déle držely svůj tvar a HK se do prostředí šířila pozvolna. Zatímco u kompozitů 2A a 2B došlo už během první hodiny k znatelnému uvolnění HK, které pozorujeme vizuálně i po jednom dni na obr. 11, neboť byly zhotoveny z přidavku samotného práškového humátu.



Obr. 11 Bobtnání směsných kompozitů ve vodě po 1 dni

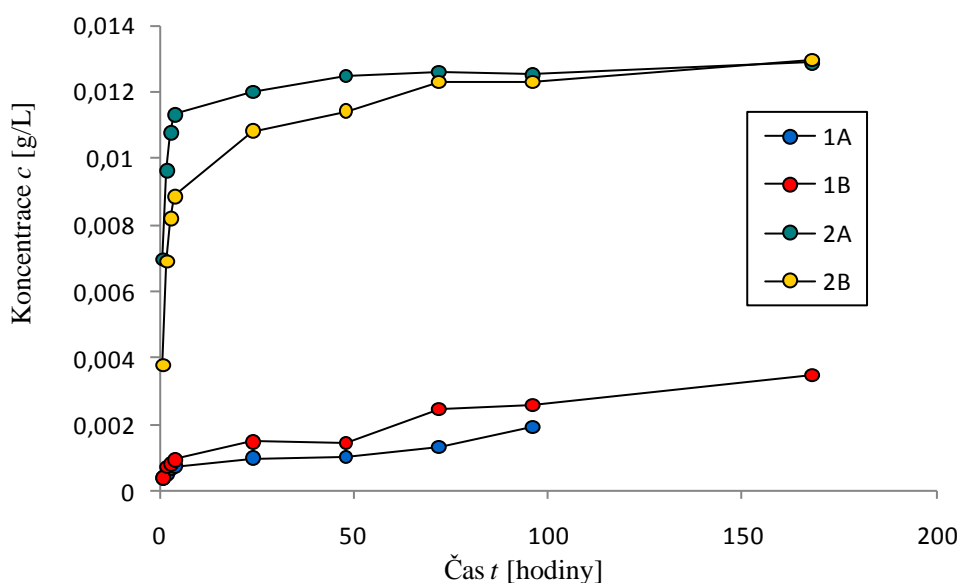
6.2.2 Uvolňování HK ze směsných kompozitů

Uvolňování HK ze směsných kompozitů do vody bylo sledováno dvěma způsoby. První metoda byla založena na odběru 5 mL vzorku z bobtnacího roztoku (viz kap. 6.2.1) v určitých časových intervalech a následně byla na přístroji UV-VIS spektrofotometru Hitachi v 1 cm kyvetách proměřena absorbance. Druhá metoda spočívala v měření na UV-VIS spektrofotometru Cary 50, kde se do základního roztoku (viz kap. 6.2.1) vkládala optická sonda v daných časových intervalech. Oba způsoby se osvědčily, ale jako přesnější metoda se jevila s použitím kyvet, neboť v případě optické sondy může docházet ke zkreslení výsledků z důvodu interference denního světla.

Molekulová absorpční spektrofotometrie v UV-VIS oblasti je jedna z nejstarších a nejoblíbenějších fyzikálně-chemických metod. Je přesná, rychlá, citlivá a experimentálně nenáročná. Molekulová absorpční spektrofotometrie sleduje absorpci elektromagnetického záření v ultrafialové a viditelné oblasti, tedy v rozsahu od 200 do 800 nm. Při absorpci záření v UV a VIS oblasti spektra dochází k elektronovému přechodu valenčního elektronu. HK

absorbuje v širokém rozsahu UV-VIS spektra, jako charakteristická vlnová délka absorpce se standardně používá hodnota 465 nm.

Cílem experimentu bylo určit množství uvolněné HK ze směsných kompozitů do vody. Byla proměřena absorpční spektra v rozsahu 200–900 nm (viz Příloha 2) a do grafu na obr. 12 vyneseny absorbance při vlnové délce 465 nm. U všech typů kompozitů se v čase zvyšoval obsah HK, nejvýraznější nárůst se projevil během prvních hodin. V řádu dnů měly hodnoty lineárnější charakter. Zásadní vliv na množství uvolněných HK je způsob obalení kompozitů, typ 2A a 2B byl připraven nánosem práškových NaHK, na rozdíl od 1A a 1B, které byly obaleny směsí NaHK a škrobu v poměru 1:3. Důležité je také upozornit na kompozity 1B a 2B jejichž složkou je chitosan rozpuštěný v kyselině octové, neboť méně propouštěly HK do okolí.



Obr. 12 Závislost uvolněného množství HK na čase

6.2.3 Uvolňování NO_3^- ze směsných kompozitů

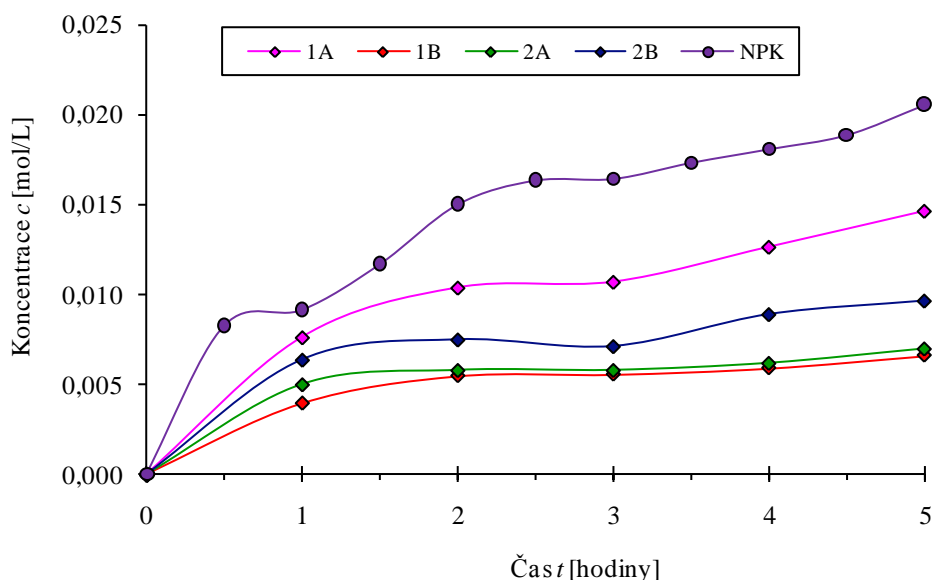
Měření uvolněných dusičnanů bylo zjišťováno pomocí dvou metod: pomocí iontově selektivní elektrody (ISE) a průtokové coulometrie. V prvním případě byla vkládána elektroda do roztoků s kompozity v určitých časových intervalech a na základě kalibrační křivky (viz Příloha 3) přepočítáno z napětí na množství volných dusičnanů v mol/L.

Další měření probíhalo na přístroji EcaFlow. Nejdříve byly připraveny roztoky pro kalibraci z KNO_3 a R003/2 (R003 zředěn vodou v poměru 1:1) o koncentraci 10, 20 a 50 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Poté byly proměřeny stejné vzorky jako v kapitole 6.2.1, které bylo třeba před analýzou zředit s R003 v poměru 1:1.

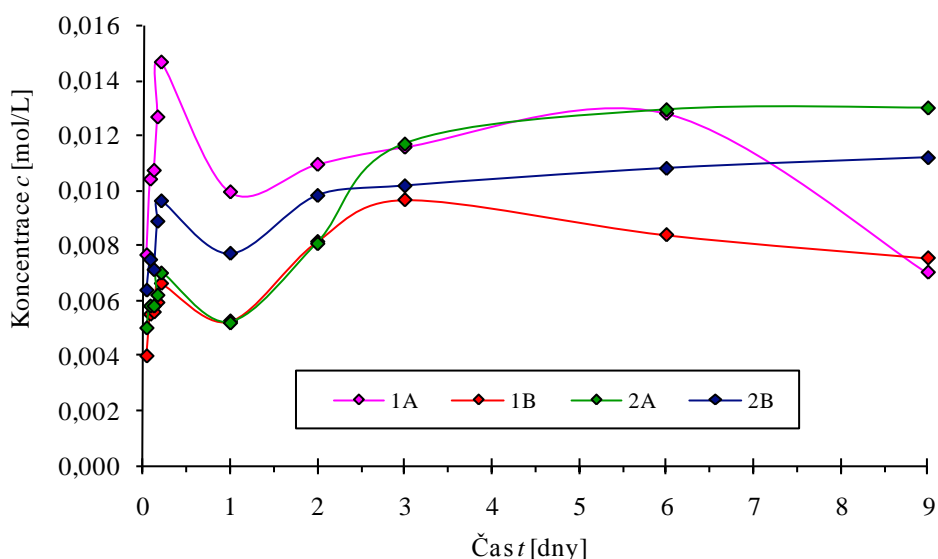
Iontově selektivní elektroda je membránová soustava, která je založena na potenciometrickém stanovení konkrétních iontů přítomných v roztoku. Umožňuje tak přímé, rychlé a poměrně přesné stanovení koncentrace příslušného druhu iontů.

Průtoková coulometrie je elektrochemická analytická metoda, díky které se stanovují i stopové koncentrace prvků. Měří se elektrický náboj spotřebovaný na kvantitativní oxidaci antioxidačních látek uvnitř porézní uhlíkové elektrody pomocí konstantního proudu. Průběh

oxidace se sleduje měřením potenciálu porézní elektrody (chronopotenciometrie). V průběhu oxidace se potenciál mění pomalu, po úplném zoxidování antioxidačních látek dochází ke skokové změně potenciálu, což indikuje konec vnitřněelektrodové titrace. Získaný signál $dt/dE = f(t)$ má tvar píku, jehož plocha odpovídá přechodovému času úměrnému koncentraci antioxidantů ve vzorku.



Obr. 13 Koncentrace uvolněných dusičnanů do roztoku směsných kompozitů v průběhu prvních hodin a srovnávací křivka uvolněných dusičnanů z NPK měřených pomocí ISE



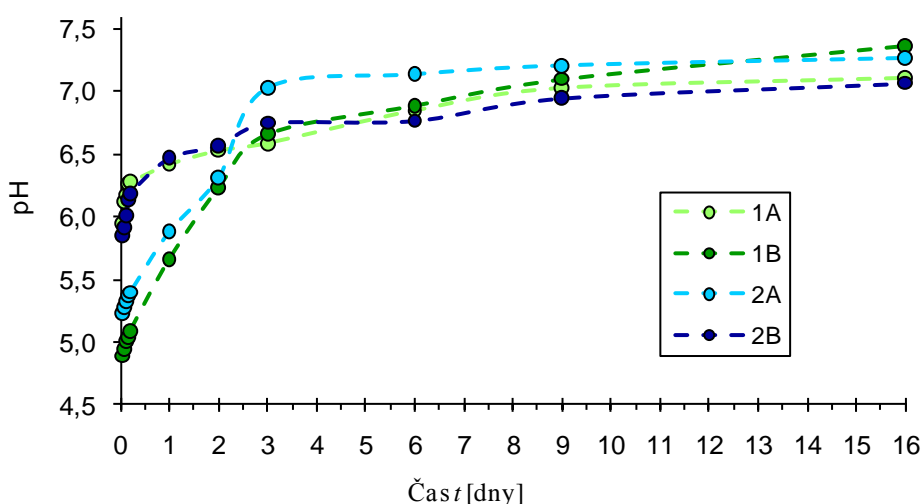
Obr. 14 Koncentrace uvolněných dusičnanů do roztoku ze směsných kompozitů v závislosti na čase měřených pomocí ISE

Jak je vidět z obr. 14, bylo zjišťováno množství uvolněných dusičnanů ze směsných kompozitů pocházejících z NPK. Velký nárůst můžeme pozorovat především v prvních hodinách (viz obr. 13). Zde můžeme také porovnat uvolňování dusičnanů z obaleného a neobaleného NPK. Po jednom dni sledujeme pokles u všech typů kompozitů, za který

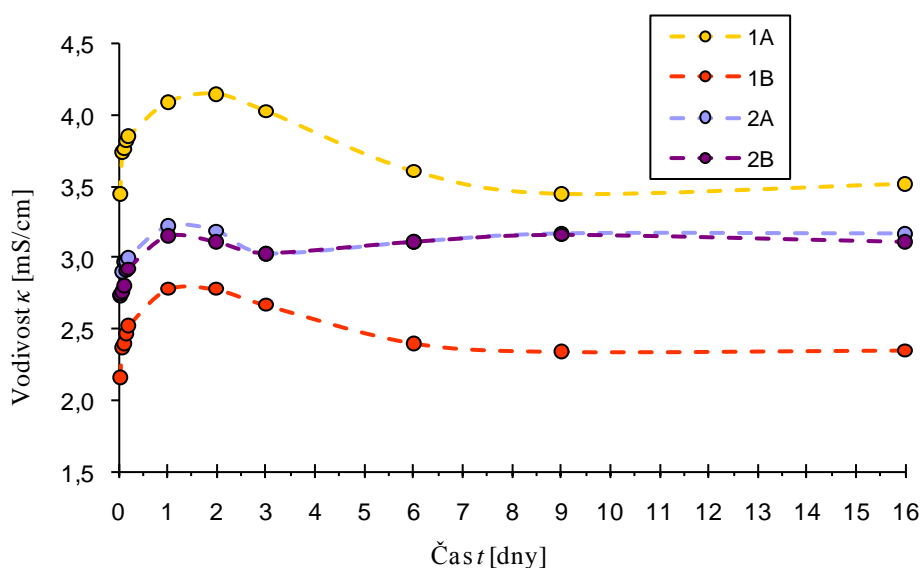
pravděpodobně může stínění uvolněných huminových látek do roztoku. Huminové kyseliny na sebe naváží dusičnany a ty potom nelze v roztoku metodou ISE určit. V delších časových intervalech hodnoty dusičnanů lehce vzrostly a poté se ustálily. Obecně lze zkonstatovat, že množství uvolněných NO_3^- velmi záleží na rozpadu kompozitů. Hlavně dochází k postupnému snižování dusíkatých látek do okolí oproti samotným granulím NPK.

Druhé kontrolní měření bylo prováděno na průtokovém coulometru. Byly potvrzeny stoupající i klesající tendence v uvolňování dusičnanů jako na iontově selektivní elektrodě. V příloze nalezneme srovnání těchto dvou typů měření v čase 5 hodin (viz Příloha 4). Přístroj EcaFlow změřil pouze volné dusičnany, což způsobilo rozdílné hodnoty. Je však pravděpodobné, že obě metody budou ovlivněny komplexací dusičnanů huminovými látkami.

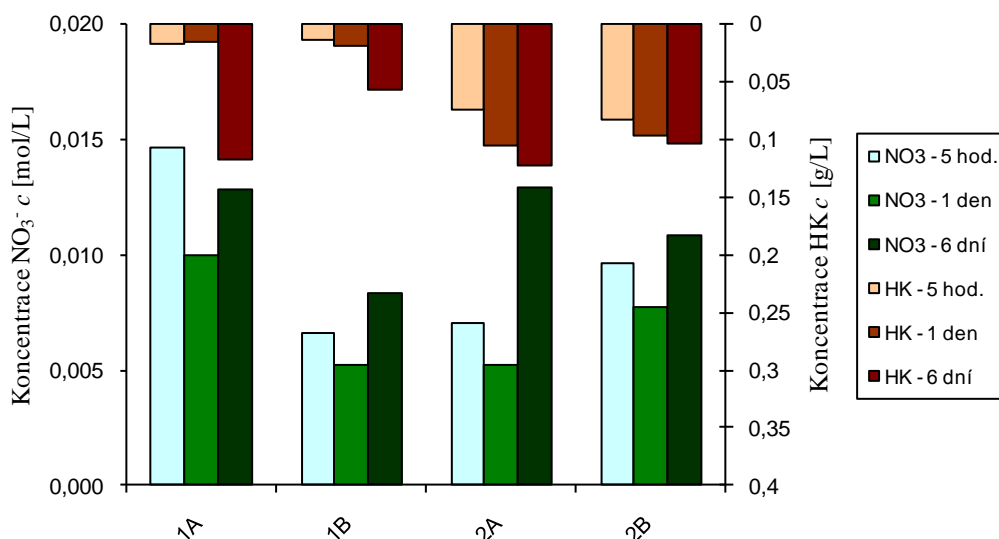
Celý experiment byl doplněn o měření pH a vodivosti. Počáteční hodnota pH se pohybovala v rozmezí od 4,9 až 6,5. Poté následoval velmi rychlý růst až do oblasti hodnot 7–7,2, kde došlo k ustálení. Naproti tomu vodivost vykazuje zajímavou tendenci, konduktivita ze začátku roste a dosahuje maxima v prvním dnu, v následujících dnech klesá do hodnot na startu měření.



Obr. 15 pH roztoků v průběhu uvolňování dusičnanů



Obr. 16 Vodivost roztoků v průběhu uvolňování dusičnanů



Obr. 17 Srovnání koncentrací NO_3^- a HK ve vybraných časových intervalech

Na obr. 17 jsou uvedeny koncentrační změny dusičnanů a HK ve zvolených kontrolních časech. První zásadní skutečnost u všech typů kompozitů je vyšší hodnota dusičnanů v 5 hodinách než v jednom dni, je to způsobeno postupným uvolňováním HK do roztoku. Rozpuštěné HK navazují dusičnany a dočasně tak klesá koncentrace mobilní (a měřitelné) frakce dusičnanů v roztoku. Za 6 dní hodnota dusičnanů vzrostla oproti prvnímu dni, současně se uvolnilo i velké množství HK do roztoku, které mohou opět zkreslit celkové zastoupení NO_3^- . Může dojít ke komplexaci NO_3^- rozpuštěnými HK, což může vést ke snížení signálu metod pro měření volných NO_3^- .

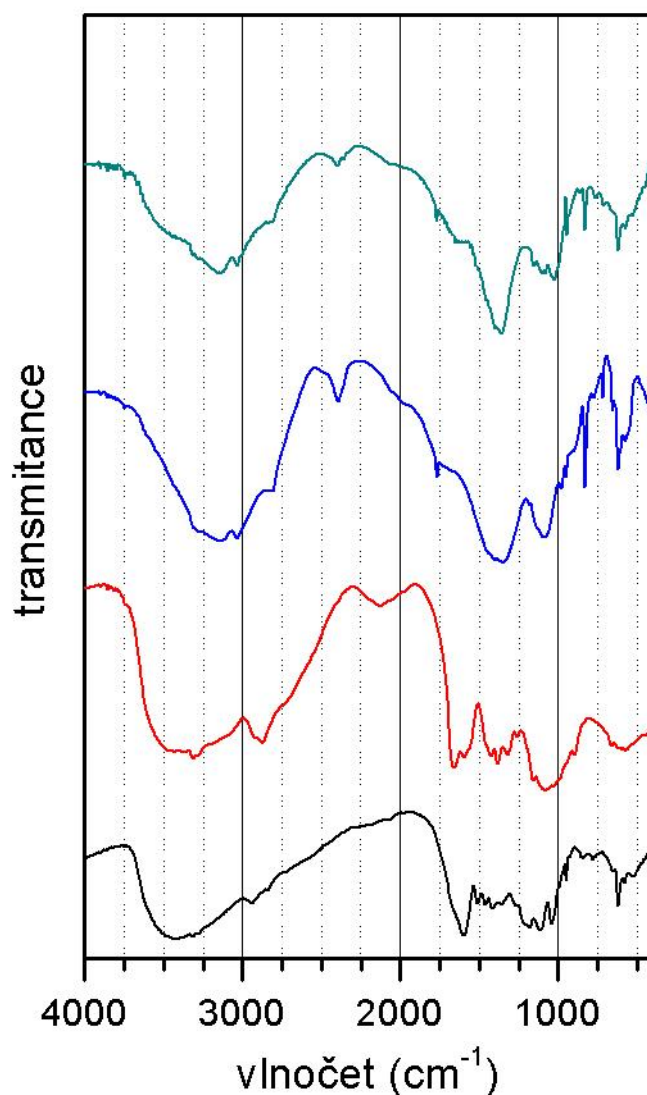
Kompozit 1A držel HK v kompozitu, ale po rozpadu uvolnil do roztoku velkou dávku této látky a vyrovnal se tak kompozitu 2A, který už po pěti hodinách vyloučil dvě třetiny množství odpovídající 6. dnu.

6.2.4 Měření FT-IR spekter kompozitů

Další charakterizací směsných kompozitů bylo proměření transmisního spektra NaHK, chitosanu, NPK a 1B kompozitu na FT-IR spektrofotometru.

Infračervená spektroskopie je metoda založená na měření absorpce elektromagnetického záření v oblasti vlnových délek 0,8–1 000 μm . Vibrace a rotace molekul se řídí zákony kvantové fyziky, tedy i vibrační a rotační energie jsou kvantovány. Při změně vibračního stavu dochází i ke změně rotačního stavu, proto mluvíme o vibračně-rotačních spektrech. Nejdůležitější oblast pro IČ spektroskopii je 4 000–400 cm^{-1} .

Měření FT-IR spekter bylo prováděno na přístroji Nicolet Impact 400 s použitím metody KBr tablet. Vzorek kompozitu byl získán opatrným seříznutím horní vrstvy z povrchu kompozitu. Vyžíhaný KBr byl společně se vzorkem rozetřen ve speciální misce přibližně v poměru 1:10 (vzorek: KBr). Malé množství této směsi bylo vsypáno do formy a slisováno v lisu po 30 s při tlaku 40 kPa a poté po 60 s při tlaku 80 kPa. Tím vznikla průsvitná tableta s obsahem vzorku pro měření na FT-IR analyzátoru.



Obr. 18 Transmisní IR spektra humátu sodného, chitosanu, NPK a IB kompozitu (odspodu nahoru)

Černou barvou je znázorněno spektrum NaHK. V rozmezí vlnočtů 3600 až 3000 cm^{-1} se nachází typický široký absorpční pás, který patří valenčním vibracím $-\text{OH}$ skupin spojených vodíkovými můstky. Valenční vibrace $-\text{NH}_2$ skupin v oblasti 3350 až 3300 cm^{-1} jsou překryty širokým pásem hydroxylových skupin. Oblasti pásu 3000 až 2800 cm^{-1} náleží symetrickým a antisymetrickým valenčním vibracím skupin $-\text{CH}_3$ a $-\text{CH}_2-$, tato oblast má nízkou intenzitu díky částečnému překrytu $-\text{OH}$ skupin. Další zajímavé místo se nachází v oblasti 1800 až 1550 cm^{-1} , které indikuje karbonylové skupiny karboxylů a esterů a $-\text{NH}_2$ skupin. V oblasti pásů 1500 až 1350 cm^{-1} se projevují deformační vibrace $-\text{CH}_2$ skupin, koncových $-\text{CH}_3$ skupin a také vliv aromatických struktur. Hodnotě 1170 cm^{-1} odpovídá $-\text{C}-\text{OH}$ vazebná vibrace alifatických $-\text{OH}$.

IR spektrum chitosanu je na obr. 18 znázorněno červenou barvou. Nejširší pás v oblasti 3600 až 3000 cm^{-1} náleží $-\text{OH}$ skupině, kde se v místě 3300 cm^{-1} nachází valenční vibrace $-\text{NH}_2$ skupin o nízké intenzitě. Rozmezí 3000 až 2800 cm^{-1} patří alifatickým skupinám $-\text{CH}_3$

a $-\text{CH}_2-$. Absorpční pík 1650 cm^{-1} odpovídá amidové skupině, následující pík v místě 1600 cm^{-1} představuje $-\text{NH}_2$ skupiny. V oblasti 1380 cm^{-1} nacházíme $-\text{CH}_3$ v amidových skupinách. C–O skupiny přiřazujeme vlnočtům 1255 cm^{-1} . Poslední důležitá oblast valenčních vibrací je v rozmezí 1150 až 1000 cm^{-1} a odpovídá $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ v glykosidické vazbě.

V pořadí třetí modrá křivka IR spektra představuje vícesložkové hnojivo NPK. V rozmezí 3600 až 2800 cm^{-1} se opět vyskytuje široký absorpční pás hydroxylových skupin. Neobvyklý absorpční pík v 2400 cm^{-1} náleží CO_2 . Slabý vlnočet 1770 cm^{-1} a naopak velmi silný vlnočet 1350 cm^{-1} můžeme přiřadit vazbě na NO_3^- . V oblasti 1000 až 920 cm^{-1} se nachází vazba PO_4^{3-} . Charakteristický pás dusičnanů v IR spektru je v 830 cm^{-1} .

Nejdůležitější spektrum je spektrum kompozitu 1B, ve kterém by se měly projevit strukturní změny v důsledku interakce mezi polyaniontem - HK a polykationtem - chitosan. Došlo k rozšíření typického širokého absorpčního pásu především v oblasti 3300 až 2800 cm^{-1} a objevil se výrazný pík v 3200 cm^{-1} , který nám indikuje zvýšený výskyt $-\text{NH}_2$ skupin. Naopak pík reprezentující karboxylové skupiny s hodnotou 1600 cm^{-1} vymizel a došlo k zesílení píku v oblasti 1400 cm^{-1} , který též zastupuje $-\text{COO}^-$. V souboru pásu se intenzita od 1200 cm^{-1} odpovídající amidovým skupinám dle očekávání snižuje. Tyto změny naznačují schopnost síťování.

7 ZÁVĚR

Úkolem bakalářské práce bylo připravit a charakterizovat nové materiály složené z huminových kyselin, chitosanu a NPK. Práce byla založena na shromáždění podkladů pro rešeršní část, která tvoří její teoretický základ. Dále byla provedena experimentální část navazující na předchozí získané znalosti o jednotlivých složkách.

Byly vytvořeny směsné kompozity, které prošly výběrem nejvhodnější metody přípravy. Poté byla sledována struktura, soudržnost, pevnost a křehkost vzniklých směsných kompozitů.

První měření sloužilo k objasnění bobtnacích schopností. Bylo zjištěno, že kompozit 1B nasorboval téměř 90% své hmotnosti a i po uplynutí několika dní obsahoval více jak 60% vody. Ostatní kompozity se ve vodě rozpadly v řádu hodin, i když do té doby došlo k nabobtnání. Celkově byl splněn předpoklad vysoké kapacity sorpce vody.

Dalším experimentem bylo pozorování uvolňování HK i NO_3^- . Souhrnně lze říci, že dochází k postupnému uvolňování těchto látek v závislosti na struktuře připravených kompozitů a na čase. Srovnáním uvolnění dusičnanů ze samotného a obaleného NPK souhlasí s teorií řízeného uvolňování. Ovlivňování těchto dvou látek se projevilo při měření, kdy huminové látky do své struktury navazovaly uvolněné dusičnany z NPK.

Poslední informace byly získány díky FT-IR analýze, kde se nám potvrdilo síťování HK a chitosanu.

Z celkového zhodnocení přípravy směsných kompozitů vyplývá, že první rozdíly byly pozorovány v přidavku samotného práškového humátu sodného versus jeho směsi se škrobem, kde se přítomnost škrobu kladně odrazila jak v mechanických vlastnostech připravených kompozitů, tak v sorpčních schopnostech. Obsah škrobu přispěl k řízenému uvolňování huminové složky. Dalším parametrem tvorby kompozitů bylo rozpouštědlo chitosanu. Kyselina chlorovodíková poskytovala méně viskózní roztoky, proto byla snazší příprava takových kompozitů, bohužel na úkor kvality, neboť se v xerogelovém obalu objevovaly prasklinky, díky kterým docházelo ke zvýšenému uvolňování HK a NO_3^- . Viskóznější kyselina octová přispěla k mechanickým i bobtnacím schopnostem, ale hlavně k postupnému uvolňování námi studovaných složek připravených kompozitů. Vůbec jako nejlepší typ kompozitu se jeví 1B obsahující směs NaHK a škrobu a roztok chitosanu v kyselině octové.

Směsné kompozity byly vytvořeny zejména z důvodu obnovy půdních vlastností a tuto podmínku práce naplnily, především směsný kompozit 1B. Jeho aplikace v zemědělství je velice slibná.

8 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] SKOKANOVÁ, M, DERCOVÁ, K. Humínové kyseliny. Pôvod a štruktúra. *Chemické listy*. 2008, č. 102, s. 262–265.
- [2] WEBER, J.: *Properties of humic substances* [online], 2009 [cit. 2011-02-20]. Dostupný z WWW: < <http://www.ar.wroc.pl/~weber/kwasy2.htm>>.
- [3] PITTER P. *Hydrochemie*. 3th ed. Praha: VŠCHT Praha, 1999. ISBN 80–7080–340–1
- [4] KOLAJOVÁ, R. *Rozpustnost a disociace huminových kyselin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 32 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [5] ONDRUCH, P. *Příprava směsných koloidů huminových kyselin s biopolymery*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 36 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [6] SAIZ-JIMENEZ, C. *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems* [online]. Italy: A. Piccolo, 1996 [cit. 2011-02-22]. Chemical Structure of Humic Substances: Recent Advances, s. 1-44 . Dostupné z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISBN 978-0-444-81516-3.
- [7] MCDONALD, Suzanne, et al. Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2004, 527, [cit. 2011-02-22]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [8] VESELÁ, L., KUBAL, M., KOZLER, J., INNEMANOVÁ, P.: Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy*, 2005, roč. 99, s. 711-717
- [9] PÉDROT, Mathieu; DIA, Aline; DAVRANCHE, Mélanie. Dynamic structure of humic substances: Rare earth elements as a fingerprint. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2010, 345, [cit. 2011-02-22]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [10] TYL, Pavel, et al. Tvorba ontologie huminových látek. *ICS AS ČR, Technical Report* [online]. 2010, 1098, [cit. 2011-02-28]. Dostupný z WWW: <artec.tul.cz/index.php?content=results/HL2010.pdf>{=cs}.
- [11] JANDÁK, Jiří; PRAX, Alois; POKORNÝ, Eduard. *Půdoznalství*. Vyd. 1. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2001. 140 s. ISBN 80-7157-559-3.
- [12] NOVÁK, Jan; CIBULKA, Jiří. Humáty působí na rostliny příznivě. *Úroda* [online]. 2004, č. 7, [cit. 2011-02-28]. Dostupný z WWW: <<http://www.sdas.cz/showdoc.do?docid=517>>.

- [13] HUIXIAN, Zou , et al. Formation of POX and NPOX with chlorination of fulvic acid in water: Empirical models. *Water Research* [online]. June 1997, 6, [cit. 2011-02-28]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [14] VLACHOVÁ, K. *Vliv huminových látek na toxicitu komplexních vzorků ze životního prostředí*. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, 2007. 33 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Michal Bittner.
- [15] KUČERÍK, Jiří. *Humic Substances - still a „Terra Incognita“*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2009. 25 s. ISBN 978-80-214-3880-4.
- [16] SD - Humatex, a.s. [online]. 2005 [cit. 2011-03-02]. Výzkum a vývoj humátů. Dostupné z WWW: <<http://www.sdas.cz/showdoc.do?docid=245>>.
- [17] SEDLÁČEK, P. *Hydrogely huminových kyselin - experimentální model i aplikační forma*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 139 s. (přílohy 51 s.). Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [18] PEÑA- MÉNDEZ, E. M., HAVEL, J. a PATOČKA, J.: Humic substances – compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment and biomedicine. *J. Appl. Biomed.* 3 (2005), s. 13-24.
- [19] HUMINTECH [online]. [cit. 2011-04-05]. Waste disposal-Environment. Dostupné z WWW: <http://humintech.com/001/environment/applications/waste_disposal.html>.
- [20] HUMINTECH [online]. [cit. 2011-04-05]. Wastewater treatment-Environment. Dostupné z WWW: <http://humintech.com/001/environment/applications/wastewater_treatment.html>.
- [21] LOŠTÁK, Pavel. *Desertifikace - globální problém lidstva*. Olomouc, 2006. 66 s. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [22] SÁŇKA, Milan; MATERNA, Jan. *Indikátory kvality zemědělských a lesních půd ČR: PLANETA*. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2004. 84 s. ISSN 1213-3393.
- [23] STEVENSON, F., J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. 2nd edition. New York: John Wiley and Sons, 1994. 497 s. ISBN 0-471-59474-1.
- [24] KÜHTREIBER, Willem M., et al. *Cell encapsulation technology and therapeutics*. Boston: Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 1999. Chitosan, s. 429. ISBN 0-8176-4010-X.
- [25] ATALA, Anthony; LANZA, Robert P. *Methods of tissue engineering*. 2002 : Academic Press, London. Modification of natural polymers: Chitosan, s. 1236. ISBN 0-12-436646-8.
- [26] LESKOVJANOVÁ, J.: *Agregační reakce chitosanu využitelné při úpravě pitné vody*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 75 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Dolejš, CSc.

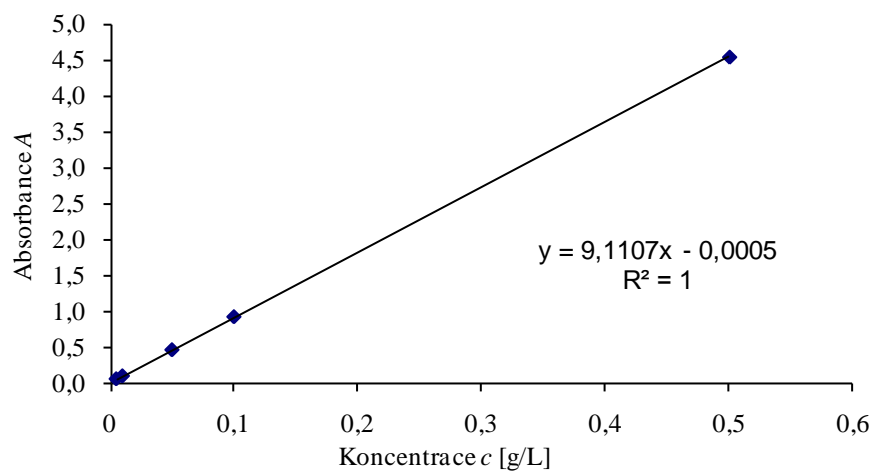
- [27] RAVI KUMAR, M. N. V. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers* [online]. November 2000, 46, [cit. 2011-03-06]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [28] STEINBÜCHEL, A.; KI RHEE, S. *Polysaccharides and polyamides in the food industry*. Germany: Wiley-VCH, 2005. 783 s. ISBN 3-527-31345-1.
- [29] HUANG, Chihpin; CHEN, Shuchuan; PAN, Jill Ruhsing. Optimal condition for modification of chitosan: A biopolymer for coagulation of colloidal particles. *Water Reseach* [online]. 2000, Vol. 34, No. 3, [cit. 2011-03-09]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [30] Chitosan, patenty ověřený derivát. *Technik: Materiály*. 2006, s. 37. Dostupný z WWW: <<http://technik.ihned.cz/>>.
- [31] VAVŘÍKOVÁ, Eva; VINŠOVÁ, Jarmila. Chitosan a jeho farmaceutické aplikace. *Chemické listy*. 2009, 103, s. 56-65.
- [32] RINAUDO, Marguerite. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science* [online]. July 2006, 31, [cit. 2011-03-14]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [33] MERZENDORFER, Hanz. *The sugar code: fundamentals of glycosciences* [online]. Germany: WILEY-BLACKWELL, 2009 [cit. 2011-03-14]. Chitin. Dostupné z WWW: <www.books.google.com>.
- [34] KHOR, Eugene; YONG LIM, Lee. Implantable applications of chitin and chitosan. *Biomaterials* [online]. June 2003, 24, [cit. 2011-03-16]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [35] UHLÍŘ, Zdeněk; SOCHA, Jaromír. *Agrochemie*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 1992. 148 s. ISBN 80-85113-51-1.
- [36] *Lovochemie a.s. Lovosice: Člen skupiny AGROFERT* [online]. 2007 [cit. 2011-03-18]. Dostupné z WWW: <<http://www.lovochemie.cz/>>.
- [37] JONES, David L., et al. Role of dissolved organic nitrogen (DON) in soil N cycling in grassland soils. *Soil Biology and Biochemistry* [online]. May 2004, 36, [cit. 2011-03-19]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [38] WU, Lan; LIU, Mingzhu . Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention . *Carbohydrate Polymers* [online]. 5 May 2008, 72, [cit. 2011-03-26]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [39] VRBA, Vladimír, HULEŠ, Ludvík: Humus - půda - rostlina (5) Sumární agronomické efekty humusových látek. *Biom.cz* [online]. 2006-11-30 [cit. 2011-03-26]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/humus-puda-rostlina-5-sumarni-agronomicke-efekty-humusovych-latek>>. ISSN: 1801-2655.

- [40] TEIXEIRA, M. A., et al. Assessment of chitosan gels for the controlled release of agrochemicals. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, vol. 29, s. 1205-1209.
- [41] POKORNÁ, M. *Adsorpce kovových iontů na huminových kyselinách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 35 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [42] POCHANAVANICH, P.; SUNTORNSUK, W. Fungal chitosan production and its characterization. *Letters in Applied Microbiology*. 2002, 35, s. 17-21.
- [43] FUJITA, M., et al. Characterization of a bioflocculant produced by *Citrobacter* sp. TKF04 from acetic and propionic acids. *Journal of Bioscience and Bioengineering* . 2000, 89, s. 40-46.
- [44] SEIN, L. T. Jr., VARNUM, J. M., JANSEN, S. A.: Conformation Modeling of a New Building Block of Humic Acid: Approaches to the Lowest Energy Conformer, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, vol. 33, pp. 546-552.
- [45] ŠAFARČÍKOVÁ, Simona, et al. *Živiny v krajině*. České Budějovice: DAPHNE ČR - Institut aplikované ekologie, 2006. 16 s.
- [46] BASU, S. K.; KUMAR, Naveen ; SRIVASTAVA, J. P. Modeling NPK release from spherically coated fertilizer granules . *Simulation Modelling Practice and Theory* [online]. June 2010, Volume 18, [cit. 2011-04-16]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [47] HE, Xu-sheng , et al. Characteristics and Performance of Novel Water-Absorbent Slow Release Nitrogen Fertilizers. *Agricultural Sciences in China* [online]. March 2007, Volume 6, [cit. 2011-04-17]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.

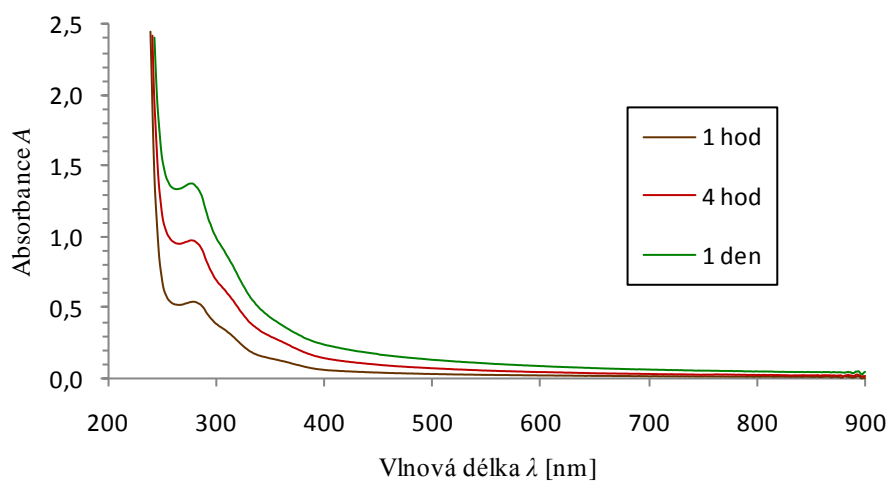
9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BSK ₅	pětidenní biochemická spotřeba kyslíku
DA	stupeň acetylace
DD	stupeň deacetylace
DOC	rozpuštěný organický uhlík (dissolved organic carbon)
FK	fulvinové kyseliny
HK	humínové kyseliny
HL	humínové látky
HU	huminy
IR	infračervená oblast spektra elektromagnetického záření
ISE	iontově selektivní elektroda
NMR	nukleární magnetická rezonance
NaHK	humát sodný
UV	ultrafialová oblast spektra elektromagnetického záření
VIS	viditelná oblast spektra elektromagnetického záření

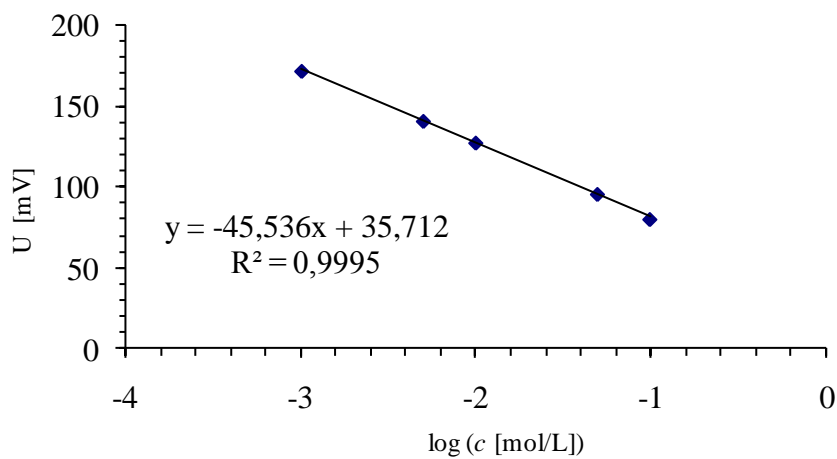
10 PŘÍLOHY



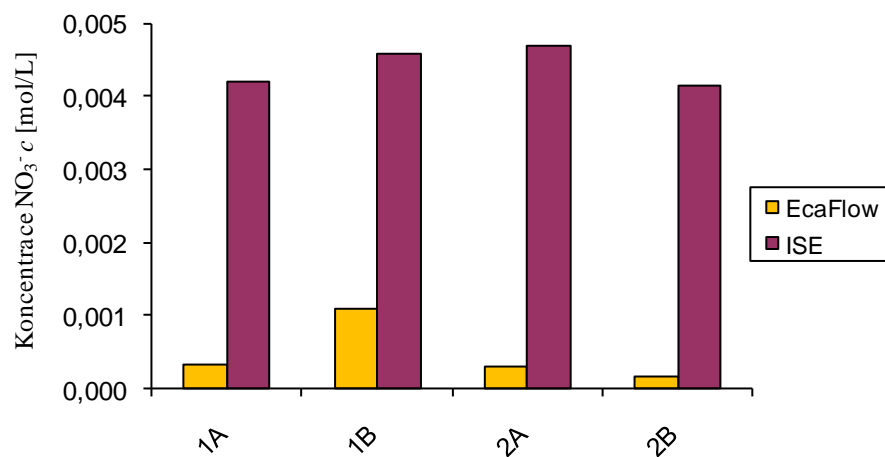
Příloha 1 Kalibrační křivka humátu sodného pro stanovení množství uvolněných HK, závislost absorbance při 465 nm na koncentraci



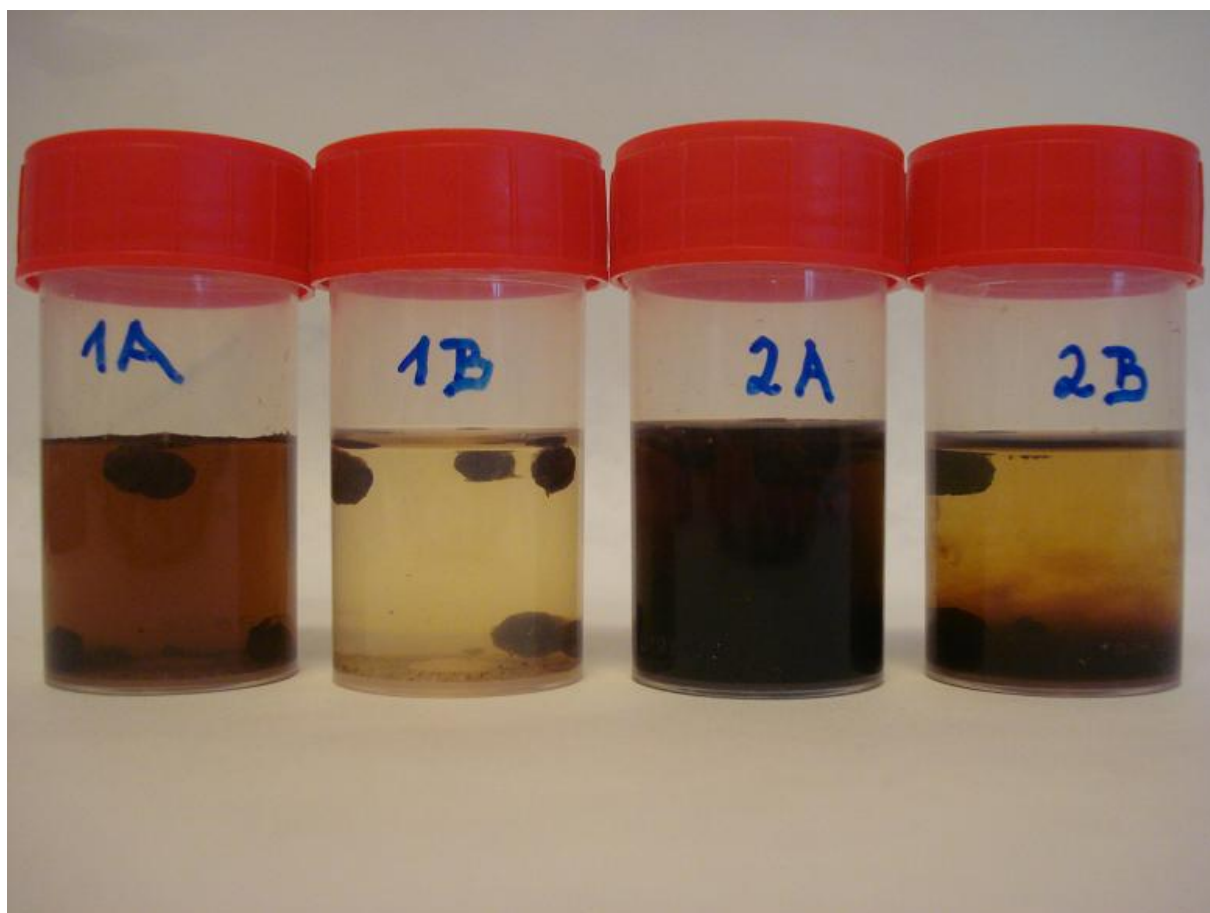
Příloha 2 UV-VIS absorpční spektra NaHK z luhovaného kompozitu 1B



Příloha 3 Kalibrační křivka NO_3^-



Příloha 4 Srovnání uvolněných dusičnanů měřených na ISE a na přístroji EcaFlow v 5. hodině



Příloha 5 Bobtnání směsných kompozitů ve vodě po 4 hodinách